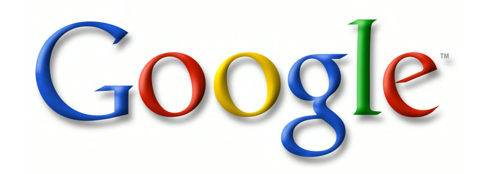




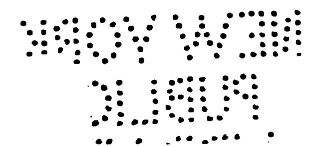


SCIENCE DEPT.





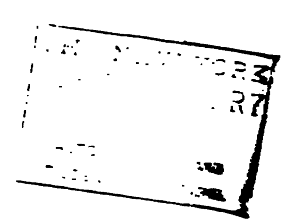
Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.



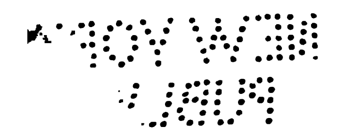
[illegible]

[illegible]

[illegible] und di [illegible]



Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.



Vorrede.

In dem vorliegenden Werke ist versucht worden, eine Chemie auf elektrischer Grundlage aufzubauen. Freilich ist das so konstruierte Gebäude der Chemie noch von klaffenden Lücken vielfach durchsetzt, doch wird man finden, dass sowohl auf anorganischem wie organischem Gebiete die Anwendbarkeit des elektrischen Stromes für sehr viele Reaktionen in den verschiedensten Gruppen dargethan ist und für die Zukunft eine unübersehbare Reihe von erfolgreichen Arbeiten voraussehen lässt. Die reiche Ernte, welche Wissenschaft und Industrie schon jetzt der neueren Elektrochemie verdanken, muss für die deutschen Chemiker ein Sporn sein, diesen Zweig der Chemie mindestens ebenso zu pflegen, wie die analytischen und synthetischen Methoden ohne Anwendung von Elektricität, damit die chemische Wissenschaft und die chemische Industrie Deutschlands den ersten Platz in der Welt behalten. Dazu ist vor allem unbedingt erforderlich, dass der angehende Chemiker nicht nur wie bisher in Analyse und präparativen Arbeiten, sondern auch in den elektrochemischen Methoden ausgebildet wird, die auf die zukünftige Entwickelung der chemischen Industrie zweifellos einen sehr bedeutenden Einfluss gewinnen werden; demgemäss ist es von höchster Wichtigkeit und zwingender Notwendigkeit, dass sämtliche chemischen Unterrichtslaboratorien mit elektrischen Einrichtungen versehen werden. Das Kapital, welches dafür vom Staate angelegt wird, wird sicherlich reiche Zinsen tragen.

Das „Handbuch der Elektrochemie" ist für alle bestimmt, welche sich mit elektrochemischen Studien beschäftigen wollen. Es soll gleichzeitig ein Lehrbuch und ein Handbuch sein. Daher ist in einem ersten Teile das Handwerkszeug für elektrochemische Arbeiten in kurzen Abschnitten zusammengetragen worden: das Notwendigste über Stromquellen, über die Grössen, mit denen man zu rechnen und die man zu

messen hat, die wichtigsten zur steten Anwendung gelangenden Gesetze und die unentbehrlichsten Theorien. Man wird finden, dass die letzteren in knappstem Rahmen gehalten sind; das schien um so eher angängig. als die vortrefflichen Bücher von Ostwald: „Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre“, und von Jahn, „Grundriss der Elektrochemie“. sowie die Elektrochemie von Leblanc darüber eingehendste Auskunft geben.

Der zweite Teil des Buches enthält einen knappen, geschichtlichen Ueberblick über die angewandte Elektrochemie; die analytischen Methoden; anorganische und organische Elektrochemie und endlich einige Anwendungen des Stromes in etwas abseits stehenden chemischen Industrien. Die anorganischen Elemente sind nach dem periodischen Systeme geordnet; die organischen Verbindungen sind in gewöhnlicher Weise in Fett- und aromatische Körper, und jede der beiden Klassen wieder in die üblichen Gruppen gegliedert. Die Eigenschaften der anorganischen Körper sind nur da besprochen, wo dieselben erst durch die elektrische Darstellungsmethode richtig erkannt worden sind; den organischen Verbindungen dagegen wurde meist eine kurze Charakteristik beigefügt.

Dem Charakter als Lehrbuch ist noch insofern Rechnung getragen worden, als nicht nur solche Methoden besprochen sind, die einwandsfrei erscheinen; vielmehr finden sich hie und da auch Vorschläge, die wenig glücklich, aber darum gerade häufig instruktiv sind; sie sind in der Regel besonders gekennzeichnet.

Nicht behandelt in dem Buche bezw. nur kurz angedeutet ist Galvanoplastik und Galvanostegie, wofür ja Spezialwerke genug existieren.

Möge das Werk den Zweck erfüllen, zu dem es geschrieben ist, und sich Freunde erwerben.

Breslau, im September 1895.

Der Verfasser.

[illegible]

The [illegible]

[illegible]

II. Teil.

Angewandte Elektrochemie.









SCIENCE DEPT.

Dieser Apparat wurde zuerst [1]) von **Faraday** zu seinen elektromagnetischen Versuchen und dann von vielen anderen zu denselben und ähnlichen Zwecken benutzt und dabei vielfach abgeändert; es bekamen die Metallplatten andere Formen, indem man grössere Platten in verschiedener Weise bog [2]), bis daraus schliesslich die „Spirale" wurde (Fig. 6): Auf einem Holzcylinder, welcher etwa 8 cm im Durchmesser hatte und 0,3 bis 0,5 m hoch war, wurden zwei Platten, die eine von Zink, die andere von Kupfer gleichsam aufgewickelt, welche durch Tuchstreifen voneinander getrennt waren. Man erhielt so ein Plattenpaar von 5 bis 6 qm Oberfläche.



Fig. 6. Hares Spirale.

Die „Spirale" wurde die Grundform der meisten neueren Elemente; man giebt den Metallplatten die Form eines hohlen Cylinders, lötet einen Metallstreifen zur Verbindung mit dem folgenden Elemente an und stellt sie konzentrisch ineinander und in das Säuregefäss.

Ueber andere Batterien dieser Art, mit denen am Anfange dieses Jahrhunderts eine grosse Reihe glänzender Entdeckungen gemacht wurden, siehe noch [3]).

Volta hatte bei seinen Versuchen gefunden, dass bei der Berührung heterogener Leiter eine solche Verteilung der Elektricität stattfindet, welche eine konstante Potentialdifferenz auf den sich berührenden Leitern hervorbringt und unterhält. Die Grösse dieser Potentialdifferenz während der Berührung ist unabhängig von der Kapacität, also von der Grösse, Gestalt und gegenseitigen Lage der sich berührenden Leiter, sowie von der Grösse der sich berührenden Flächen, ferner unabhängig von den absoluten Werten des Potentials, also auch von den etwa zugeführten oder abgeführten Elektricitätsmengen. Sie hängt allein ab von der materiellen Beschaffenheit (und der Temperatur) der Leiter.

Volta hatte seine „**Fundamentalversuche**" mit verschiedenen Metallpaaren angestellt und dabei am Elektrometer unter sonst gleichen Umständen verschieden grosse Ausschläge erhalten. Er ordnete [4]) die Körper in eine „**Spannungsreihe**", welche so hergestellt ist, dass

---

[1]) Gilberts Annalen **71**, p. 127.

[2]) Zuerst G. G. **Schmidt**, Gilberts Annalen **72**, p. 2.

[3]) **Stadion**, Gilberts Ann. **55**, p. 471. — **Children**, Philos. Transact. 1809, Gilberts Ann. **36**, p. 364. — **Ritter**, Gilberts Ann. **13**, p. 7. — **Hauff**, Gilberts Ann. **15**, p. 77, dazu **Voltas** Brief an Böckmann aus Como vom 18. Juni 1803 in Gilberts Ann. **15**, p. 87. — Trogapparat der Berliner Akademie, Gilberts Ann. **28**, p. 130. — **Otteny** und **Trommsdorff**, Journ. f. Pharm. **17**, I p. 115 u. II p. 27. — Gilberts Ann. **30**, p. 330. — **Erdmann**, Gilberts Ann. **12**, p. 458. — **Pepy**, The Monthly Magazine 1803, p. 259. — Gilberts Ann. **15**, p. 237 u. 466. — Apparate der Royal Instit. in London, mit denen **Davy** seine Entdeckungen gemacht: Philos. Transact. for 1808 u. 1809; Bibliothèque britann., Sept. 1808. — Gilberts Ann. **31**, p. 116 u. **32**, p. 371, 374. — Philos. Transact. f. 1810. — Gilberts Ann. **37**, p. 50.

[4]) Fundamentalversuch Voltas, Annali di Chimica **14**. — Auszüge aus Briefen **Voltas**, Gilberts Ann. **9**, p. 239, 252, 380; s. **Pfaff**, daselbst **10**, p. 221, 392, 424, 433. — Rapport fait à la classe des sciences mathématiques et physiques de l'Institut national sur les expériences du citoyen Volta. Paris 1801. — Gilberts Ann. **10**, p. 389.

immer jeder vorausgehende Körper das höhere, jeder nachfolgende das niedrigere Potential annimmt. Das Zink wird danach mit allen übrigen Substanzen der Reihe positiv, der Braunstein, welcher am entgegengesetzten Ende seinen Platz hat, mit allen übrigen negativ elektrisch. Solche Spannungsreihen sind von verschiedenen Forschern [1]) aufgestellt worden. Hier wiedergegeben seien die von

Volta	Seebeck	Pfaff	Pictet
+	+	+	+
Zink	Zink	Zink	Zink
Blei	Blei (poliert)	Kadmium	Blei
Zinn	Zinn	Zinn	Zinn
Eisen	Blei (rauh)	Blei	Wismut
Kupfer	Antimon	Wolfram	Antimon
Silber	Wismut	Eisen	Eisen
Gold	Eisen	Wismut	Kupfer
Kohle	Kupfer	Antimon	Gold
Graphit	Platin	Kupfer	—
Braunstein	Silber	Silber	—
—	—	Gold	—
—	—	Tellur	—
—	—	Platin	—
—	—	Palladium	—

Man sieht, dass die Reihen nicht ganz übereinstimmen, was vermutlich auf Unreinheit verschiedener Metalle zurückzuführen ist; dadurch müssen ganz regellose Resultate erhalten werden, denn keine Mischung zweier oder mehrerer Metalle nimmt den Ort der Spannungsreihe ein, welchen sie für ein Mittel aus ihren Faktoren genommen, der Rechnung nach einnehmen sollte [2]).

Aus den Ausschlägen des Strohhalmelektrometers berechnete Volta (relative) Werte für die elektromotorischen Kräfte verschiedener Kombinationen und fand

Zink | Blei	= 5	Kupfer | Silber	= 1
Blei | Zinn	= 1	Zink | Silber	= 12
Zinn | Eisen	= 3	Zinn | Kupfer	= 5
Eisen | Kupfer	= 2	Zink | Eisen	= 9

Addiert man die elektromotorischen Kräfte der ersten fünf Kombinationen, so erhält man als Summe 12, das ist aber dieselbe Zahl, welche als Wert der Spannungsdifferenz von Zink | Silber ermittelt wurde. Ebenso verhält es sich mit der Kombination Zinn | Kupfer: denn man hat

$$\underbrace{\text{Zinn} \mid \text{Eisen}}_{3} + \underbrace{\text{Eisen} \mid \text{Kupfer}}_{2} = \underbrace{\text{Zinn} \mid \text{Kupfer}}_{5}$$

[1]) Maréchaux, Gilberts Ann. **11**, p. 126. — Désormes, Ann. de Chim. **37**, p. 284 ff.; Gilberts Ann. **9**, p. 18. — Haldane, Journ. of nat. philos. **4**, p. 241. — Gilberts Ann. **7**, p. 193, 202. — v. Arnim, Gilberts Ann. **8**, p. 170. — Treviranus, Gilberts Ann. **8**, p. 56, 279. — Lehot, Journ. de physique **9**, p. 135; vorgelesen im Nationalinstitut im Dez. 1800. — Gilberts Ann. **9**, p. 195. — Jäger, Gilberts Ann. **12**, p. 126. — Pfaff, Gilberts Ann. **28**, p. 52. — Heidmann, Gilberts Ann. **21**, p. 93.

[2]) Ritter, Gilberts Ann. **16**, p. 293 ff. — Pfaff, daselbst **28**, p. 52.

und dasselbe trifft zu bei Zink | Eisen; nämlich

$$\underbrace{\text{Zink | Blei}}_{5} + \underbrace{\text{Blei | Zinn}}_{1} + \underbrace{\text{Zinn | Eisen}}_{3} = \underbrace{\text{Zink | Eisen}}_{9}$$

Daraus ergiebt sich das Gesetz: Die Potentialdifferenz zwischen zweien dieser Leiter ist gleich der Summe der Spannungsdifferenzen aller dazwischen liegenden Kombinationen der Spannungsreihe[1]).

Die Reihenfolge der Metalle in der Spannungsreihe ist je nach der Zusammensetzung der Lösung, in welche dieselben eingetaucht werden, eine verschiedene, wie folgende Tabelle für zwei Metalle in einer Lösung zeigt.

Verdünnte Salpetersäure (1 Vol. Säure u. 7 Vol. Wasser)	Verdünnte Schwefelsäure	Salmiaklösung	Kochsalzlösung	Kalilauge
+ Zink	Zink	Zink	Zink	Zink
Blei	Eisen	Blei	Blei	Zinn
Zinn	Zinn	Zinn	Zinn	Antimon
Eisen	Blei	Eisen	Eisen	Blei
Nickel	Aluminium	Wismut	Antimon	Wismut
Wismut	Nickel	Antimon	Wismut	Eisen
Antimon	Antimon	Silber	Kupfer	Kupfer
Kupfer	Wismut	Quecksilber	Silber	Nickel
— Silber	Kupfer	Kohle	Platin	Silber
—	Silber	Platin	—	—
—	Platin	Graphit	—	—
—	—	Braunstein (Superoxyde des Silbers u. Bleis)	—	—

Volta glaubte (l. c.), dass die Eigenschaft, durch Berührung eine Spannungsdifferenz zu zeitigen, allen festen Körpern zukomme, dass eine solche aber zwischen festen und tropfbar flüssigen nicht stattfinde. Er teilte daher alle Körper in Leiter erster Ordnung und zählte dazu die festen Substanzen und Leiter zweiter Ordnung, die Flüssigkeiten.

Nachdem der Irrtum Voltas erkannt ist, nennt man alle Körper, welche, indem sie leiten, eine chemische Umänderung erfahren, gleichviel ob sie fest — z. B. Chlorsilber — oder flüssig sind: Leiter zweiter Ordnung.

Volta selbst hatte die Erfahrung gemacht, dass auch zwei verschiedenartige Flüssigkeiten in Berührung mit einem einzigen oxydierbaren festen Leiter zu wirksamen galvanischen Kettenverbindungen geeignet sind; Ritter[2]) äusserte 1801 die Vermutung, dass auch zwei verschiedene flüssige Leiter mit einem festen, z. B. mit einem Metalle,

[1]) Volta, l. c. und Bestätigung durch Hildebrand, Gilberts Ann. 30, p. 71.
[2]) Ritter, Gilberts Ann. 7. p. 439.

mehrfach in geeigneter Weise miteinander verbunden, auf dieselbe Weise wie zwei feste und ein flüssiger Leiter, Batterien von grosser Wirksamkeit geben würden — ein Problem, das dann von Davy[1]) gelöst wurde. Auch hier wurden die „verschiedenen leitenden Flüssigkeiten nach dem Grade ihres chemischen Wirkungsvermögens und ihrer galvanischen Aktion" in eine Reihe geordnet[2]).

Endlich entstehen auch Spannungsdifferenzen, wenn Flüssigkeiten verschiedener Konzentration übereinander geschichtet werden; man erhält auf diese Weise Flüssigkeits- oder Konzentrationsketten. Da dieselben eine praktische Bedeutung nicht haben, so wird von ihnen bei der „Theorie des Galvanismus" die Rede sein.

Trockene Säulen.

Im Jahre 1806 konstruierte Behrens[3]) eine Voltasche Säule, in welcher statt der feuchten Zwischenlage ein trockener „passiver Leiter" verwendet wurde. Die Säule bestand aus Feuersteinen, deren entgegengesetzte Seiten mit Kupfer bezw. Zink durch Reiben überzogen waren, und aus Scheiben von Zink, Kupfer und Goldpapier, so aufeinander geschichtet, dass die Goldseite des Papiers auf das Kupfer zu liegen kam.

1807 benutzte Maréchaux[4]) eine „trockene" Säule aus Messing- und Zinkplatten mit dazwischen gelegten, nicht angefeuchteten Pappscheiben.

Erst später konstruierte Zamboni seine trockene Säule[5]); dieselbe bestand aus runden Scheiben unechten Silberpapiers, d. h. Papiers, welches auf einer Seite mit einer Legierung von Zink und Zinn überzogen war, und welches auf der anderen Seite mit Baumöl oder einer Auflösung von Zinkvitriol bestrichen und mit Braunsteinpulver bestreut war. 2000 und mehr solcher Scheiben wurden aufeinander gelegt und zu zwei Säulen geschichtet, so dass in der einen alle Zinkseiten, in der anderen alle Manganseiten nach oben gewendet waren, worauf jede mit einer Röhre aus Schwefel umhüllt wurde; jede dieser Säulen wurde dann in einen Glascylinder gestellt, dieser wurde mit einer Messingkappe bedeckt, welche mit einer Kugel versehen war, die durch einen Draht mit dem oberen Ende der Säule verbunden wurde. Die beiden Säulen waren unten leitend miteinander verbunden.

Zamboni verbesserte die trockene Säule in der Folge auf verschiedene Weise[6]) [7]) [8]) [9]).

---

[1]) Davy, Philos. Trans. for 1801; Gilberts Ann. **11**, p. 388.

[2]) Heidmann, Gilberts Ann. **21**, p. 102; s. a. daselbst **9**, p. 202, **10**, p. 322, **22**, p. 52.

[3]) Behrens, Gilberts Ann. **23**, p. 2.

[4]) Gilberts Ann. **25**, p. 5.

[5]) Gilberts Ann. **49**, p. 47, 183, 392.

[6]) Zamboni, Gilberts Ann. **60**, p. 151 ff.

[7]) S. noch Jäger, Ueber die Theorie der trockenen Säulen; Gilberts Ann. **49**, p. 47, **50**, p. 214, **51**, p. 195, **52**, p. 81 u. 227; dagegen Pfaff, Gilberts Ann. **51**, p. 436 u. **52**, p. 108; ferner v. Bohnenberger, daselbst **53**, p. 346.

[8]) Parrot, Gilberts Ann. **55**, p. 165, **60**, p. 183, **61**, p. 268 ff.

[9]) Pohl, Gilberts Ann. **69**, p. 181. — Erman, daselbst **64**, p. 45.

Am bequemsten konstruiert man die trockenen Säulen aus unechtem Gold- (Kupfer) und Silber- (Zinn) Papier: Man klebt mit Kleister einen Bogen unechten Silberpapiers und einen Bogen unechten Goldpapiers mit den Papierseiten zusammen, so dass man ein Papierblatt hat, welches auf der einen Seite mit Kupfer, auf der anderen mit Zinn belegt ist. Mehrere solcher Blätter werden aufeinander gelegt und mittels eines stählernen Durchschlagers Scheiben ausgeschlagen, welche $^1/_2$ bis 1 cm Durchmesser, wenn man kleinere, 2 bis 4 cm, wenn man grössere Säulen herstellen will, erhalten. Dieselben werden in eine gut isolierende Glasröhre gebracht, an welcher einerseits bereits eine messingene Kapsel angekittet ist, und zwar so geschichtet, dass dasselbe Metall stets nach derselben Seite gekehrt ist. Ist das ganze Röhrchen fest mit Scheiben angefüllt, so wird auch das obere Ende mit einer Messingkapsel verschlossen. Die beiden Kapseln bilden die beiden Pole der Säule.

Zu chemischen Wirkungen sind diese Säulen unbrauchbar.

Die Bezeichnung „trockene Säulen“ ist, streng genommen, falsch; denn wirklich trockene Säulen sind gänzlich wirkungslos [1]).

Neuerdings hat man den Trockenelementen eine andere Form gegeben, in der sie erheblich kräftigere Wirkungen hervorrufen. Die gewöhnliche Form ist ein Zinkcylinder, welcher als Elektrode dient und an der Spitze mit einer Klemmschraube versehen ist; in der Mitte des Zinkcylinders befinden sich, ohne dessen Boden zu berühren, eine ebenfalls mit Klemmschraube versehene Kohleplatte. Diese beiden Elektroden sind durch ein Diaphragma aus Paraffin- oder Wachspapier getrennt, in welchem der Erreger untergebracht ist. Als Erreger kann man alle Salze verwenden, welche auch für nasse Elemente gebräuchlich sind; seine Zusammensetzung wird indessen meistens geheim gehalten; die gewöhnliche Form, in der der Erreger zur Anwendung kommt, ist die der Paste. Das ganze Element ist oben mit Wachs oder Pech verschlossen.

Als Beispiele solcher Trockenelemente seien folgende kurz beschrieben [2]):

Hellesens Element besteht aus einem Aussenbehälter und einem Innenbehälter aus Zink; die in die Mitte eingesetzte Kohle ist von einem Sacke umhüllt, welcher eine Depolarisationsmasse enthält; der Raum zwischen dem Sacke und der inneren Wandung des Zinkcylinders ist mit einer schleimigen Masse, den die elektrische Erregung hervorbringenden Elektrolyten angefüllt. Zwischen dem Zinkcylinder und dem äusseren Behälter befindet sich eine Füllung von Sägespänen oder Schlackenwolle.

Ueber dem Sacke befindet sich eine Lage aus Pariser Pflaster und darüber eine Schicht Pech. In der Höhe der Pflasterschicht hat der innere Zinkcylinder, nahe am Boden der Aussenbehälter, je zwei kleine Löcher, aus denen etwa auftretende Gase aus dem Innern durch die Schlackenschicht nach aussen entweichen können.

Bryan erfand ein Element zum speziellen Gebrauche in Verbindung mit elektrischen Gürteln. Dasselbe besteht aus einem halbcylindrischen Zinkbehälter, der an der Innenfläche glatt ist, so dass

---

1) Erman, Gilberts Ann. **25**, 1.
2) Electr. World 1895, **6**, p. 171.

er am Gürtel befestigt werden kann. Dieser Halbcylinder enthält die Kohle und den Erreger und ist von der Kohle durch einen Streifen paraffinierten Papiers isoliert. Der Erreger besteht aus 6 Teilen Eisenvitriol, 1 Teil Quecksilbersulfat und 5 Teilen Gips; diese Mischung wird durch Wasser zur plastischen Masse verarbeitet und dann sogleich in das Element gefüllt, worauf das Füllloch mit Wachs verschlossen wird.

Bei dem Trockenelemente von Koller besteht der Erreger aus Platten aus erregender Masse in Gelatineform. Die Diaphragmen in der Zelle bestehen aus durchlöcherten Stücken wasserdichter Isoliermasse, wie Guttaperchapapier, Paraffinpapier etc. Um die Platten herzustellen, wird Agar-Agar in seinem 16- bis 20fachen Gewichte Wasser gekocht, bis er keine Struktur mehr zeigt; man kann, um Austrocknen und Schrumpfen zu verhindern, 6 Teile Zuckersirup zusetzen. Die Masse wird zur gewünschten Dicke eingekocht und, ehe sie zu fest wird, mit Metallsalzen oder deren konzentrierten Lösungen vermischt. Alle Metallsalze, welche das Koagulieren der Agar-Agar-Masse nicht verhindern, sind anwendbar. Die fertige Paste wird in Blöcke und dann in Platten geschnitten, und diese werden dann zwischen die Elektroden eingelassen.

Die elektromotorische Kraft der neueren Trockenelemente schwankt zwischen 1,3 bis 1,5 Volt; die Stromstärke schwankt je nach der Grösse; einige Elemente ergeben 6 bis 8 Amp.

Konstante Ketten.

Die Voltasche Säule und ihre verschiedenen Abänderungen leiden sämtlich an dem Uebelstande, dass ihre Wirkung schnell abnimmt, so dass sie schon nach kurzer Zeit keinen Strom mehr liefern. Das ist eine Erscheinung, welche wir bei allen Ketten, deren Elemente aus zwei Metallen und einer Flüssigkeit bestehen, wiederfinden. Die Ursache derselben liegt darin, dass der Strom auch durch die Flüssigkeit geht und dabei eine Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff hervorruft.

Bei einem Elemente Zink — Kupfer — verdünnte Schwefelsäure bewirkt der abgeschiedene Sauerstoff Oxydation des Zinks und Bildung von Zinkoxyd, welches sich in der Säure zu Zinksulfat löst, so dass die metallische Oberfläche des Zinks stets erhalten ist. Die Zinksulfatlösung aber giebt Veranlassung zur Abscheidung von metallischem Zink[1]) auf der negativen Kupferelektrode; der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff wandert ebenfalls zum Kupfer und lagert sich, da er mit demselben sich nicht verbinden kann, als Gashaut auf seine Oberfläche; dadurch wird einmal die direkte Berührung der Flüssigkeit mit dem Metalle verhindert, dann aber auch ein dem ursprünglichen entgegengesetzter Strom erzeugt, weil ja an die Stelle des in der Flüssigkeit negativen Kupfers nunmehr eine positive Wasserstoffgasschicht getreten ist. Die Folge davon ist eine bald merklich hervortretende Schwächung der Kette.

---

[1]) Siehe Daniell, Phil. Transact. f. 1836, p. 107. — Pogg. Ann. Phys. Chem. **42**, p. 269.

Solche Veränderungen, welche die Metalloberflächen durch den Strom erleiden und diesen schwächen und endlich aufheben, bezeichnet man als „galvanische Polarisation“.

Um diese Uebelstände zu beheben, muss man noch eine zweite, depolarisierende Flüssigkeit in das Element einführen, welche den Wasserstoff durch Oxydation unschädlich macht [2] [4]. Mehr oder weniger gut ist als Depolarisator jede oxydierende Substanz geeignet.

Man erhält dadurch konstante Ketten, welche, wenigstens für längere Zeit, einen konstanten Strom liefern.

Die meisten konstanten Ketten bestehen aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten, welche durch eine poröse Scheidewand oder mittelst Schichtung nach dem spezifischen Gewichte verhindert werden, sich zu mischen. Als poröse Scheidewand wurde ursprünglich tierische Blase [1] angewendet, welche später [2] durch hohle, poröse Thoncylinder, „Thonzellen“, ersetzt wurde. Dieselben müssen den Strom durchlassen, ohne ihm einen allzu grossen Widerstand zu bieten, und müssen schnell und gleichmässig zu durchfeuchten sein, ohne dass Flüssigkeit hindurchtritt.

Konstante Ketten sind in verschiedensten Kombinationen in grosser Menge hergestellt worden, so dass hier nur diejenigen besprochen werden können, welche in chemischen Laboratorien am häufigsten Anwendung finden.

Eine konstante Kette stellte Grove [3] 1839 dar, indem er Zink in verdünnte Schwefelsäure tauchen liess und Platin in Salpetersäure, welche in einer Thonzelle in dem Schwefelsäuregefäss stand.

Diese Kette ist sehr kräftig; die Konstanz derselben wird dadurch erhalten, dass der bei der Zersetzung des Wassers frei werdende Wasserstoff der Salpetersäure Sauerstoff entzieht und sich dadurch zu Wasser oxydiert, welches allmählich die Salpetersäure verdünnt; während das durch Reduktion der Salpetersäure entstehende Stickoxyd sich teils löst, teils in die Luft entweicht, wo es zu den roten Dämpfen von Stickstoffdioxyd oxydiert wird; dadurch tritt eine allmähliche Schwächung dieser wie auch der folgenden Bunsen-Kette ein [5].

Die Kostbarkeit des Platins ist ein Hindernis für eine allgemeine Anwendung Grovescher Batterien; dieser Nachteil wurde 1840 durch Cooper [6] behoben, welcher das Platin durch Retortenkohle ersetzte; sein Element bestand aus amalgamiertem Zink in angesäuertem Wasser und Kohle in konzentrierter Salzsäure, die in einer Thonzelle eingeschlossen waren.

Bunsen änderte 1841 [7] das Element dahin ab, dass er statt der Thonzelle eine poröse Kohlezelle, die durch heftiges Glühen eines Gemenges von Steinkohlen und Koks und Formen hergestellt war, und statt der Salzsäure rauchende Salpetersäure verwendete. Später trat

---

[1] Becquerel, Ann. chim. phys. **41**, p. 20.

[2] Becquerel, Biblioth. univers. **60**, p. 215. — Pogg. Ann. Phys. Chem. 1836, **37**, p. 429.

[3] Pogg. Ann. Phys. Chem. **48**, p. 301; s. a. Grüel, daselbst **51**, p. 381.

[4] Daniell, l. c.

[5] Pogg. Ann. Phys. Chem. **73**, p. 499.

[6] Pogg. Ann. Phys. Chem. **49**, p. 589. — J. F. Cooper, Phil. Mag. III, 16, p. 35 (1839). — B. Silliman, Amer. Journ. of Science and Arts **44**, p. 180 (1843).

[7] Pogg. Ann. Phys. Chem. **54**, p. 417 u. **55**, p. 265. — Ann. Chim. Phys. III, 8, p. 28.

dann an die Stelle der Kohlezelle das Kohleprisma in einer porösen Thonzelle.

Das Bunsen-Element in der heutigen Form ist gewöhnlich so ausgeführt, dass in einem cylindrischen Glasgefäss ein den negativen Pol darstellendes, amalgamiertes, cylinderförmig gebogenes, starkes Zinkblech steht, in dessen Mitte sich eine poröse Thonzelle befindet mit einem Prisma aus möglichst harter, dichter Retortenkohle. Die Thonzelle ist gefüllt mit konzentrierter Salpetersäure, der ringförmige Raum im Glasgefäss mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) (Fig. 7 und 8)[1].



Fig. 7. Bunsen-Element.



Fig. 8. Kohleprisma des Bunsen-Elements.

Der damit erhaltene Strom ist anfangs sehr kräftig, lässt aber nach einigen Stunden bedeutend nach.

Beim Gebrauch der Bunsen-Batterie ist darauf zu achten, dass die Zinkcylinder stets gut amalgamiert sind; sonst[2]) werden sie unter Wasserstoffentwickelung schnell zerstört. Das Amalgamieren des Zinks geschieht entweder in der Weise, dass die gut gereinigten Cylinder in ganz verdünnte Schwefelsäure getaucht werden, worauf man etwas Quecksilber darauf giesst und dieses mit einer Bürste gleichmässig verteilt; oder man taucht die Zinkcylinder in eine Quecksilberlösung, welche durch Auflösen von 200 Teilen Quecksilber in 1000 Teilen Königswasser und Verdünnen der Lösung mit 1000 Teilen konzentrierter Salzsäure erhalten wird.

Ferner ist zu beachten, dass man in die Thonzelle erst dann Salpetersäure giesst, wenn sie von der verdünnten Schwefelsäure ganz durchnässt ist.

Was schliesslich die Kohlen anbetrifft, so thut man gut, die später aus der Salpetersäure herausragenden Enden gut zu erwärmen, dann einige Zeit in geschmolzenes Paraffin zu tauchen und gut abzuwischen. Dadurch vermeidet man das Aufsaugen der Säure und bewahrt so die Klemmschrauben vor der Zerstörung.

---

[1]) Aus Müller-Pouillet, Physik 8.

[2]) Unwirksamkeit verdünnter Säuren auf amalgamiertes Zink, s. Grove, Pogg. Ann. Phys. Chem. 48, p. 310.

Die Kontaktflächen der Klemmschrauben müssen stets metallisch blank sein; die übrigen Flächen überzieht man zum Schutze gegen die Säuredämpfe mit Asphaltlack.

Empfehlenswert ist es auch, die Kohlen mit einem Platinkontakt zu versehen.

Die durch Reduktion der Salpetersäure bedingten Nachteile zu beseitigen, ist in verschiedenster Weise versucht worden. So schlug 1869 Ruhmkorff vor, der Salpetersäure Kaliumbichromat zuzusetzen[1]); 1880 empfahl d'Arsonval[2]) zum gleichen Zwecke Harnstoff oder Urin, was er selbst indessen für wenig praktisch hielt. Nach seiner Rechnung würden von 1 kg Salpetersäure nur 130 g zur Depolarisation verbraucht, und das Gesamtgewicht der verbrauchten Säure ist im Mittel zehnmal so gross wie das des verbrauchten Zinks. Er will daher die Salpetersäure durch Kupferchlorür und Salzsäure ersetzen; er findet dann bei geöffnetem Stromkreise eine elektromotorische Kraft = 1,5 Volt und erhält bei geschlossenem Strome eine Stärke von 8 bis 12 Amp. Es scheidet sich während des Gebrauchs des Elementes Kupfer auf der Kohle ab, doch ohne darauf hängen zu bleiben; dasselbe löst sich bei Gegenwart von Salzsäure unter dem Einflusse des Luftsauerstoffs schnell wieder auf, ein Prozess, der durch Einblasen von Luft sehr beschleunigt werden kann.

Neuerdings hat Oppermann[3]) dem Bunsen-Elemente eine Form gegeben, welche nach seinen Untersuchungen allen Ansprüchen genügt. Er verwendet als Depolarisationsflüssigkeit eine Auflösung von molybdänsaurem Ammonium in Salpetersäure und oxydiert die auftretenden nitrosen Gase durch Kaliumpermanganat; statt der Schwefelsäure wendet er 35%ige Kochsalzlösung oder eine Auflösung von Chlorammonium an und sorgt durch eine einfache Vorrichtung für eine beständige Cirkulation derselben. Noch legt er Wert darauf, dass der Glascylinder im Verhältnis zur Thonzelle sehr gross gewählt wird; fasst letztere 1/4 l, so muss ersterer 1 l aufnehmen können.

Charakteristisch für das Element (Fig. 9) ist die Form der Thonzelle; dieselbe ist mit einem Porzellandeckel verschlossen, durch welchen das oben entsprechend verjüngte Kohlenprisma gesteckt wird; durch Um- resp. Einbiegen der Ränder dieser Deckel ist innerhalb derselben ein Hohlraum hergestellt, welcher ca. 5 ccm Flüssigkeit aufzunehmen vermag und mittelst einer Pipette durch ein dazu vorgesehenes Loch mit der konzentrierten Kaliumpermanganatlösung (oder auch schwefliger Säure) beschickt wird. Ist nach 3 bis 4 Stunden das Permanganat verbraucht, so lässt man neue Lösung zufliessen, welche die alte in die Thonzelle drückt.

Die elektromotorische Kraft eines Bunsen-Elementes ist = 1,8 bis 1,87 Volt.

Höchst lästig werden die Grovesche und die Bunsensche Kette in ihren gewöhnlichen Formen durch die Dämpfe des Stickstoffdioxyds; die Elemente müssen stets unter gut ziehenden Abzügen stehen. Die Klemmschrauben werden schnell angegriffen und müssen oft sauber und blank gemacht werden.

---

[1]) Saint-Edme, L'Electricité appliquée aux arts mécaniques, à la marine, aux théâtres etc. 1871. p. 14.

[2]) Compt. rend. 1885, **100**, p. 1165.

[3]) Elektrochem. Z. **1**, p. 62.

1836 erfand **Daniell** ein **Element**, bei welchem Zink in Zinkvitriollösung oder in verdünnter Schwefelsäure, Kupfer in Kupfervitriollösung steht; beide getrennt durch eine poröse Thonzelle. Die äussere Form der Zelle ist der der vorigen analog.

Dies Element ist konstanter als die vorigen. Dies erklärt sich folgendermassen: Ausser der Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff findet gleichzeitig eine solche des Kupfersulfats in Cu und SO^4 statt; das Kupfer geht ans Kupfer. SO^4 oxydiert durch

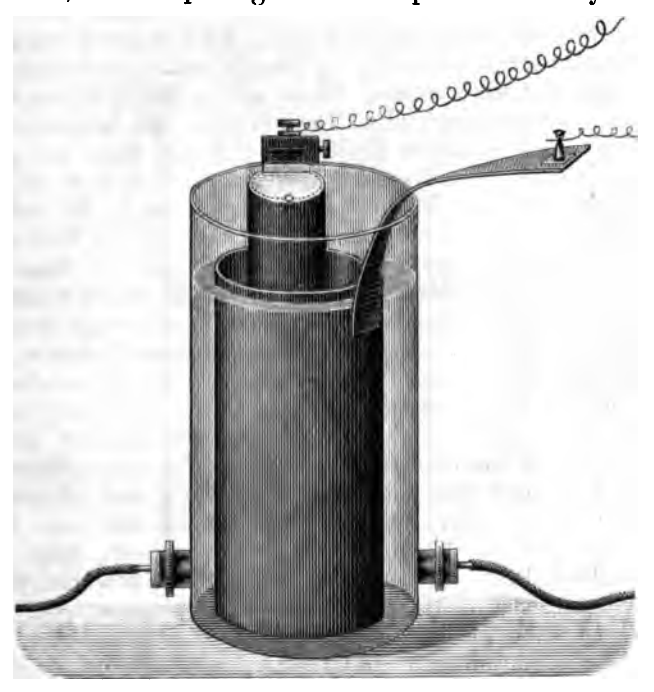


Fig. 9. Bunsen-Element nach Oppermann.

1 Sauerstoffatom den abgeschiedenen Wasserstoff und geht mit Wasser in Schwefelsäure über, wodurch die Schwefelsäure, welche das Zinkoxyd unschädlich macht, stets erneuert wird. Verbraucht wird also die Kupfervitriollösung; man bringt daher vorteilhaft im oberen Teil des Thoncylinders einen Siebboden an, auf welchen man Krystalle von Kupfervitriol legt, um die Lösung immer konzentriert zu halten.

Fig. 10 und 11 geben Daniells Element in der Originalform[1]) wieder: **abcd** ist ein Kupfercylinder, 6 Zoll hoch und 3½ Zoll weit, oben bei **ab** offen, unten geschlossen bis auf die Düse **ef**, die 1½ Zoll weit, zur Aufnahme eines Pfropfens dient, durch welchen der Glasheber **ghijk** gesteckt ist. Oben bei **ab** ist eine zweite Kupferdüse, entsprechend der am Boden und gehalten durch zwei horizontale Arme. An diese mit Zwirn festgebunden und unten in den Pfropfen eingeklemmt, dient ein Stück einer Ochsengurgel als poröse Zelle, in welche der amalgamierte Zinkstab **pq** hineingehängt ist. **t** ist ein Näpfchen

[1]) Phil. Transact. f. 1836, p. 107 u. 125 ff.; Pogg. Ann. Phys. Chem. 42, p. 272 ff.

mit Quecksilber, mittelst welches und einer Vertiefung oben in der Zinkstange die beiden Metalle der verschiedenen Zellen durch Drähte in Verbindung gesetzt werden können. Der Heber ghik hat die Aufgabe, die Flüssigkeit aus der inneren Zelle konstant abzuführen, wofür von oben stets neue Flüssigkeit nachfliesst.

Als Flüssigkeiten dienten in der inneren Zelle verdünnte Schwefelsäure, in der äusseren konzentrierte Kupfervitriollösung. Nachdem Daniell erkannt hatte, dass aus letzterer beim Gebrauche des Elementes

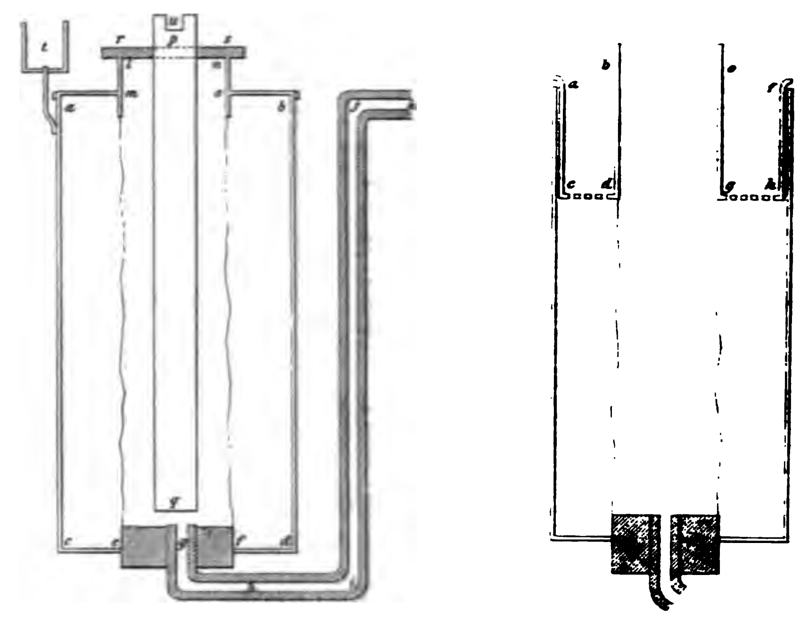


Fig. 10. Original-Daniell-Element. Fig. 11.

sich Kupfer abschied und die Lösung so mehr und mehr verdünnt wurde, was wiederum eine Schwächung der Stromintensität zur Folge hatte, brachte er an die obere Düse noch ein Sieb acfh (Fig. 11) an, auf welches er zerstossenen Kupfervitriol legte, welcher die Lösung stets von gleicher Konzentration erhielt [1]).

Die Daniellsche Kette ist schwächer als die beiden vorigen; ihre elektromotorische Kraft ist = 1,088 Volt.

Sehr wesentlich für die Güte des Elements ist die Beschaffenheit der Thonzelle. Ist dieselbe zu dicht, so hat das Element einen hohen inneren Widerstand, ist sie zu porös, so dringt Kupferlauge zum Zink und überzieht dieses mit Kupferschlamm, wodurch die Wirkung des Elementes sehr beeinträchtigt wird. Zur Prüfung einer Thonzelle füllt man dieselbe im lufttrockenen Zustande mit Wasser; die soll dann in wenigen Minuten durchtränkt sein, aber nur ausserordentlich langsam das Wasser durchfliessen lassen. Thonzellen, an deren Aussenfläche

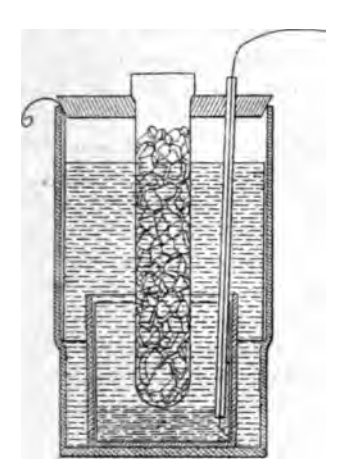
[1]) Siehe Abänderung des Daniell-Elementes nach Siemens & Halske, Pogg. Ann. Phys. Chem. 108, p. 608.

bald nach der Durchfeuchtung das Wasser in Tropfen austritt und herabläuft, sind zu verwerfen.

Soll die Batterie ausser Thätigkeit gesetzt werden, so sind die Kohlen und die Thonzellen, letztere mit angesäuertem Wasser, gut zu waschen und dann in trockenem Zustande aufzuheben. Unterlässt man das Waschen, so werden die Zellen durch auskrystallisierende Salze zersprengt oder wenigstens beschädigt.

Bei erneuter Zusammenstellung der Batterie wird die Zelle vor dem Hineingiessen der Kupferlösung mit Zinklösung durchtränkt.

Nach längerem Gebrauche der Batterie schlägt sich auf der Thonzelle Kupfer nieder, wodurch natürlich die Wirkung stark beeinträchtigt wird. Von den vielfachen Verbesserungen, die deshalb vorgeschlagen,



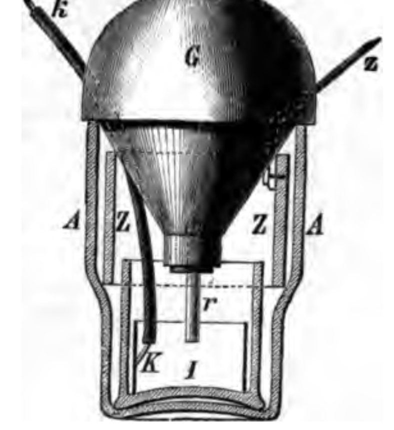


Fig. 12. (Originalform.) Meidinger-Element. Fig. 13. (Neue Form.)

finden wir eine der besten in dem Element von Meidinger (1859) [1]), deren Originalform die beistehende Fig. 12 wiedergiebt. Bei demselben steht Zink in Magnesiumsulfatlösung, Kupfer oder Blei in Kupfervitriollösung, ohne poröse Scheidewand. Die gebräuchlichste Einrichtung derselben ist aus der Fig. 13 [2]) zu ersehen. Auf dem Absatze des grossen Glasgefässes A A sitzt die Zinkrolle Z, auf dem Boden steht ein zweites, Kupfervitriollösung enthaltendes, kleines Glasgefäss, an dessen Wand die Kupfer- oder Bleirolle K angelehnt ist, von welcher ein mit Guttapercha überzogener Kupferdraht k als positiver Pol hinausgeht. Den Deckel des Ganzen bildet das Glasgefäss G, das ganz mit Kupfervitriolstücken gefüllt ist und mit seinem unteren offenen Ende r in das kleine Glasgefäss mündet, wodurch die Kupfervitriollösung immer konzentriert bleibt. Der übrige Raum des grossen Glasgefässes ist mit Bittersalzlösung gefüllt.

Wenn die Kette ruhig steht, so diffundiert die schwerere Lösung so langsam in die leichtere nach oben, dass selbst nach Monaten das Zink keine Spur von Kupfer zeigt. Die Konstanz dieser Kette dauert jahrelang, doch ist ihre Kraft nicht gross.

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 108, p. 602.
[2]) Aus Reis, Lehrb. d. Physik, entnommen.

Das Callaud-Element ist ein dem Meidinger-Element ähnliches: Auf dem Boden eines Batterieglases gewöhnlicher Grösse ruht ein aus einem Blechstreifen gebogener Kupfercylinder, der mit einem isolierten Ableitungsdrahte versehen ist. Er taucht in eine konzentrierte Kupfersulfatlösung, auf deren Oberfläche eine verdünnte, spezifisch leichtere Zinksulfatlösung gegossen wird, in die wiederum ein hohler Zinkcylinder taucht, der mittelst dreier Winkel am oberen Rande des Gefässes hängt. Das Element zeigt eine Potentialdifferenz von 1,03 Volt, einen inneren Widerstand von 4,9 Ohm und liefert Ströme von 0,218 Amp. (gemessen bei 1/9 Ohm äusserem Widerstande). Es wird am siebenten Tage konstant.

Ein Uebelstand des Elementes besteht in der Diffusion der Flüssigkeiten, welche zur Abscheidung von Kupfer auf dem Zink und so zur Stromschwächung führt. Um das zu vermeiden, trennte Varley [1]) 1854 in seiner Gravity Battery das Kupfervitriol, welches in eine gebogene Bleischeibe gelegt war, die sich bald mit Kupfer überzog und so als Kupferscheibe funktionierte, durch eine poröse Thonscheibe ab; Minotto [2]) ersetzte 1864 diese durch Sand, und Thomson 1858 durch Sägespäne [2]). 1864 bis 1866 legte Varley [2]) auf das Kupfervitriol eine 1 Zoll hohe Schicht von mit Kalilauge gekochten, mit Wasser gewaschenen und mit Zinkvitriol getränkten Sägespänen, darauf 1 Zoll Zinkoxyd, darauf wieder Sägespäne und nun die Zinkplatte [2]). Siemens & Halske [3]) trennten Kupfer und Zink durch Pflanzenfasern, welche mit Schwefelsäure behandelt waren.

Doch beseitigen alle diese Vorrichtungen den erwähnten Uebelstand nicht, auch in den porösen Zwischenkörpern kommt es zur Abscheidung von Kupfer, das die Poren verstopft, den Widerstand erhöht, die Massen verschlammt.

In befriedigender Weise soll man zum Ziele gelangen, wenn man eine der Lösungen durch genügenden Zusatz in Gelatine einhüllt: Die Bleiplatte des Varley-Elementes wird mit Kupfervitriolkrystallen bedeckt, und der Ableitungsdraht durch ein ca. 4 cm weites Glasrohr geführt, welches ebenfalls mit Kupfersulfatkrystallen angefüllt ist und ein Nachfüllen des verbrauchten Vitriols gestattet. Um die Röhre herum wird eine gelatinierte Lösung von Zinksulfat gegossen und auf diese nach dem Erstarren die gleiche, aber nicht gelatinierte Lösung als Elektrolyt für die Zinkelektrode.

Das Element, welches nach dem sechsten Tage konstant wird, zeigt dann eine Spannung von 1,02 Volt, einen inneren Widerstand von 5,4 Ohm und giebt — unter obigen Bedingungen — Ströme von 0,16 bis 0,2 Amp.

Man kann auch umgekehrt auf die Kupfervitriolkrystalle eine gelatinierte Kupfersulfatlösung und darauf die nicht gelatinierte Zinkvitriollösung giessen, wobei man auf die Gelatine Zinkschnitzel streut, um aus derselben während der Ruhe des Elementes diffundiertes Kupfersulfat sofort zu zerlegen. Doch ist diese Anordnung weniger günstig als die vorige.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 2555 vom Jahre 1854.
[2]) J. Tel. Soc. (1882) **10**, p. 452.
[3]) Z. d. deutsch-österr. Telegraphenvereins 1859.

Fig. 14. Chromsäureelement; Tauchbatterie.

Diese Gelatineelemente werden namentlich auch durch Erschütte-
ungen nicht beeinflusst [1]).

Das Chromsäureelement wurde 1842 auf Poggendorffs Vor-
chlag konstruiert, um die Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung
er Salpetersäure mit sich brachte, zu beseitigen. Das Element besteht

---

[1]) Werner-Bolton, Zeitschr. Elektrochemie 2. p. 5 (1895).




Fig. 15. Chromsäure-Flaschenelement.

aus amalgamiertem Zink, Kohle und Chromsäure, doch wird letztere stets in der Zelle selbst aus Kalium- oder Natriumbichromat und Schwefelsäure erzeugt; eine Trennung der Elektroden durch eine poröse Zelle findet nicht statt. Die elektromotorische Kraft beträgt im Anfange 2 Volt, sinkt aber nach einer Stunde Kurzschluss auf 1 Volt.

Die Chromsäureelemente werden in der Regel als **Tauchbatterien** (Fig. 14)[1] oder als **Flaschenelemente** (Fig. 15)[1] angewendet; bei beiden Arten werden die Elektroden nur während des Gebrauchs der Elemente in die Flüssigkeit hinabgelassen und nach demselben sogleich wieder herausgezogen.

Zur Herstellung der Chromsäurelösung löst man 77,5 Gewichtsteile Kaliumbichromat in 750 Teilen Wasser und fügt nach dem Erkalten 78,5 Raumteile konzentrierte Schwefelsäure hinzu; oder man löst 200 Gewichtsteile Natriumbichromat in 1000 Teilen Wasser und fügt 150 Raumteile Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,80 dazu.

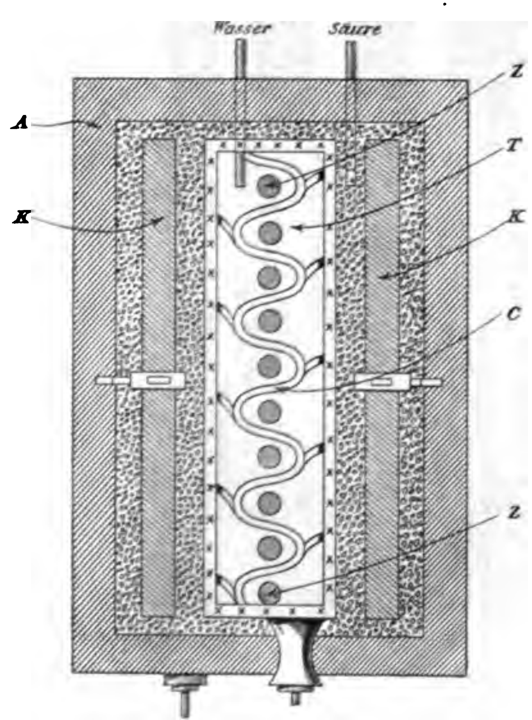


Fig. 16. Chromsäurezelle nach Pollak. Horizontalquerschnitt.

Die Anwendung des Natriumbichromats[2]) empfiehlt sich wegen des billigeren Preises, der leichteren Löslichkeit, sowie der leichteren Reinigung der Zellengefässe nach Erschöpfung der Flüssigkeit. Die Reaktionen nämlich, welche sich in dieser abspielen, sind

$$K^2Cr^2O^7 + H^2SO^4 = 2CrO^3 + K^2SO^4 + H^2O,$$

$$2CrO^3 + 3H^2SO^4 + 6H = 6H^2O + Cr^2(SO^4)^3,$$

$$K^2SO^4 + Cr^2(SO^4)^3 + 24H^2O = K^2SO^4, Cr^2(SO^4)^3, 24aq,$$

d. i. Kaliumchromalaun, welcher, da schwerlöslich, am Boden und den Wandungen der Gefässe auskrystallisiert, während die entsprechende Natriumverbindung in Lösung bleibt.

Eine recht brauchbare **Chromsäurebatterie** hat **Pollak** konstruiert; Fig. 16 zeigt einen Horizontalquerschnitt durch eine Zelle. A ist

[1]) Aus Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik III.
[2]) Moniteur industriel 1885, p. 5.

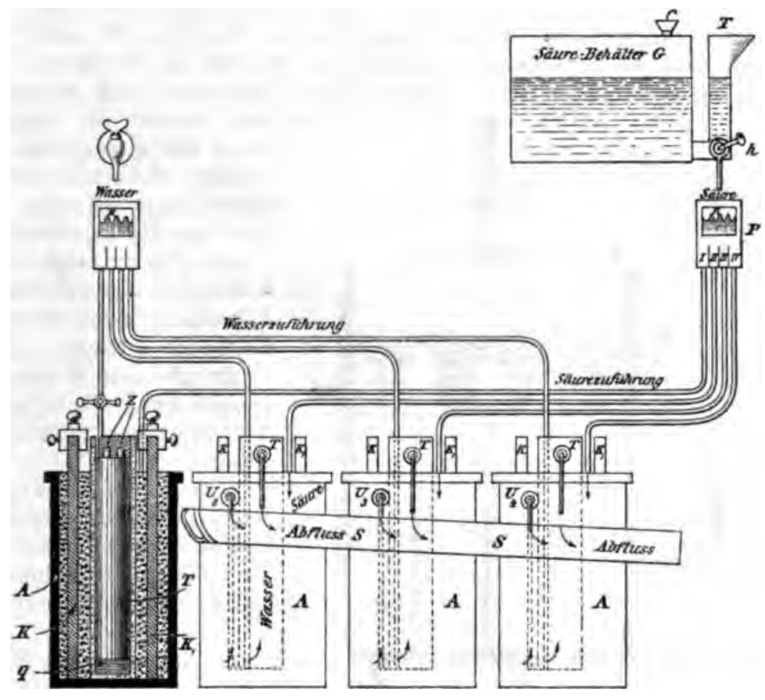


Fig. 17. Chromsäurebatterie nach Pollak.

ein Steingutgefäss, in welchem die zwei Kohlenplatten K, wie aus der Abbildung ersichtlich, angeordnet sind; in der porösen Thonzelle T steht ein wellenförmig gebogenes Kupferblech C, an welches sich Zinkstäbe Z anlegen. Am paraffinierten Boden der Thonzelle befindet sich eine Schicht Quecksilber, um das samt den Zinkstäben eintauchende Kupferblech stets gut amalgamiert zu erhalten. Der Raum um die Kohlenplatten ist mit Kohlenstückchen erfüllt.

Als Flüssigkeiten dienen Chromsäurelösung und, in der Thonzelle, verdünnte Schwefelsäure, die beide kontinuierlich erneuert werden, was mit Hilfe der aus Fig. 17 hervorgehenden Einrichtung sich leicht erreichen lässt.

Um die einzelnen Elemente einer Batterie gleichmässig mit Flüssigkeit zu versehen, dient eine Trommel, wie sie bei den

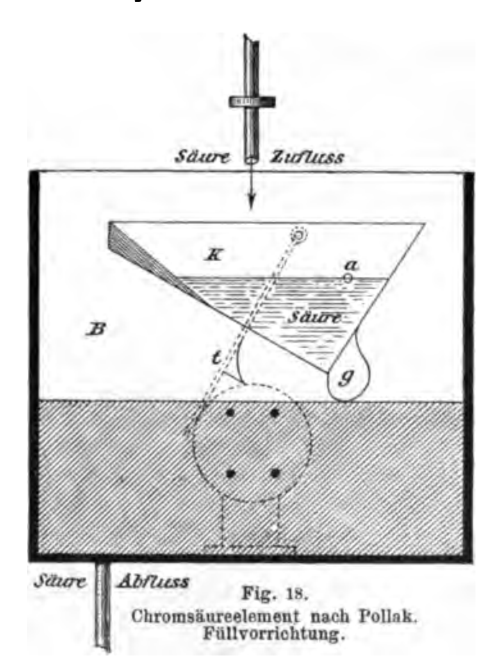


Fig. 18. Chromsäureelement nach Pollak. Füllvorrichtung.

Gaszählern angewendet wird. Der Trichter K (Fig. 18 und 18a), der mit vier Ausbuchtungen versehen ist und um die Welle a kippt, sobald ein bestimmtes Mass Flüssigkeit in demselben sich angehäuft hat, nimmt die tropfenweise aus einem Sammelbehälter fliessende Chromsäurelösung auf und verteilt beim Umkippen seinen Inhalt gleichmässig in vier Kammern, von welchen die Flüssigkeit in die einzelnen Elemente gelangt.

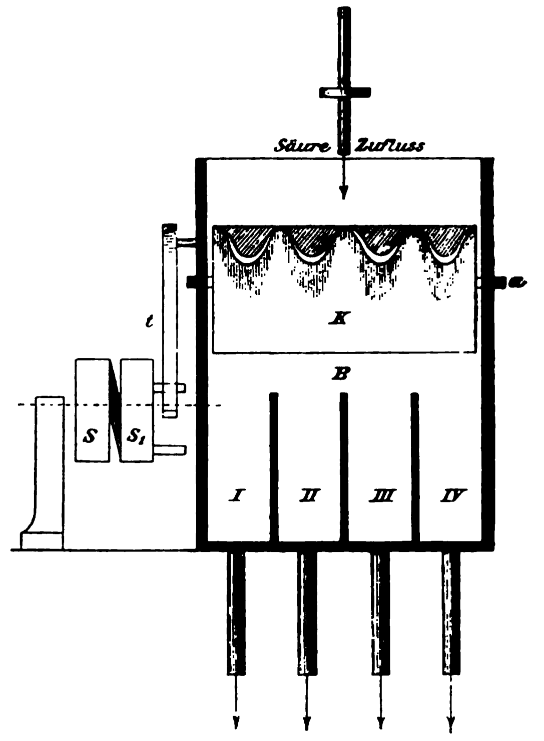


Fig. 18a. Chromsäureelement nach Pollak Füllvorrichtung.

In gleicher Weise geschieht die Zuführung der Schwefelsäure zu den Thonzellen.

Upwards Chlorgasbatterie besteht aus einem Kohlecylinder, der mit vielen Löchern versehen und mit Stücken von Retortenkohle umgeben ist, und Zink in poröser Thonzelle. Als Flüssigkeit dient Wasser; als Depolarisator wird Chlor verwendet, welches die Zellen der Batterie durchstreicht.

Das Element ist sehr konstant und hat eine elektromotorische Kraft von 2,1 Volt; der innere Widerstand beträgt ca. 0,2 Ω; eine einzelne Zelle liefert bei Kurzschluss 10 Amp.

Die Anwendung des Chlors hat aber wohl mindestens ebenso grosse Uebelstände im Gefolge wie die der Salpetersäure im Bunsen-Elemente.

Gebräuchliche Elemente anderer Konstruktion.

Die Smee-Kette [1]) enthält positive Platten aus Zink und zwischen denselben, auf geeignete Weise isoliert, die negativen Elektroden aus dünnem Platin- oder Silberblech, überzogen mit Platinmohr. Als Elektrolyt dient verdünnte Schwefelsäure.

Die rauhe, pulverige Oberfläche des Platinschwarzes scheint der Adhäsion des Wasserstoffs und dadurch der Polarisation der Kette entgegenzuwirken.

Die elektromotorische Kraft der Smee-Zelle ist zu Anfang grösser als die des Daniell-Elementes, nimmt aber sehr rasch ab, um dann 1 bis 2 Stunden konstant zu bleiben.

---

[1]) Smee, Phil. Mag. **16**, p. 315.

Das Chlorsilberelement ist 1860 von Marié Davy zuerst, später ziemlich gleichzeitig von Pincus[1]), Warren de la Rue und Müller[2]) konstruiert worden. Ein amalgamierter Zinkstab und ein mit gefälltem Chlorsilber gefülltes Silberbecherchen befinden sich in einer mit Kochsalzlösung gefüllten Probierröhre, die mittelst eines Korkes, der die Zuleitungsdrähte hindurchlässt, geschlossen ist.

Warren de la Rue konstruierte Batterien bis zu 15000 Elementen; bei denselben war der Zinkstab 15 cm lang, 5,6 mm dick und nicht amalgamiert. Das Chlorsilber war in Form eines 5,4 cm langen, 7,6 mm dicken Stäbchens an einen Silberdraht angeschmolzen und von einem Cylinder aus drei Lagen Pergamentpapier umgeben, um direkte Berührung mit dem Zink zu verhindern; die Flüssigkeit bestand aus 23 Teilen Salmiak auf 1000 Teilen Wasser; die Glasgefässe hatten 14 cm Höhe, 3 cm Durchmesser und wurden durch einen Paraffinpfropfen geschlossen, der den Zinkstab hindurchliess und den Silberdraht einklemmte. Beim Schluss der Kette wird das Zink zu Chlorzink und das Chlorsilber zu Silber.



Fig. 19. Leclanché-Element.

Die elektromotorische Kraft der Zelle ist ca. 1,1 Volt; die Polarisation ist gering, die Erholung rasch und beinahe vollkommen.

Beim Nichtgebrauche überzieht sich das Zink leicht mit einer dünnen, gut anhaftenden Schicht von Zinkoxychlorid, das einen hohen Widerstand zeigt.

Die Leclanché-Zelle[3]) besteht aus einem Glasgefässe (Fig. 19)[4]), das am oberen Rande eine kleine Ausbuchtung hat, um einem ca. 12 mm dicken Zinkstabe die Führung zu geben; in einer Thonzelle steht ein Kohleprisma, umgeben von gekörntem Braunstein und Kokspulver oder Retortengraphit; die Thonzelle ist durch einen mit Teerpech gedichteten Deckel mit zwei Luftlöchern geschlossen; das vorstehende Ende der Kohlenplatte ist gewöhnlich mit einer Bleikappe, die durch Umgiessen der Kohle mit heissem Blei angebracht wird, versehen; auf das Blei ist die eine Klemme angelötet.

Als Elektrolyt dient konzentrierte Salmiaklösung sowohl für Kohle wie Zink.

Die elektromotorische Kraft liegt zwischen 1,4 bis 1,7 Volt und ist nach längerem Gebrauche des Elementes = 1,28 V., der innere Widerstand ist zwischen 0,4 bis 2,0 Ohm.

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. (1868) **135**, p. 167.

[2]) Compt. rend. **67**, p. 794.

[3]) Les Mondes **14**, p. 532; cf. Sinsteden, Pogg. Ann. Phys. Chem. **137**, p. 296.

[4]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

Fig. 20 [1]) zeigt die Form der Leclanché-Batterie von Beetz [1]), die ähnlich wie die oben erwähnte Chlorsilberbatterie zusammengesetzt ist. Jedes Element besteht aus einem Reagenzglasrohre, in dessen Boden ein Platindraht eingeschmolzen ist. Das Glas wird zu einem Drittel der Höhe mit einem Gemisch von grobgestossener Gaskohle und Braunstein, dann bis zu zwei Drittel der Höhe mit konzentrierter Salmiaklösung angefüllt. Durch den Kautschukpfropfen reicht ein Zinkstab in die Flüssigkeit, an welchen oben ein Messingdraht angegossen ist, welcher mit dem Platindrahte des nächsten Elementes verbunden ist.

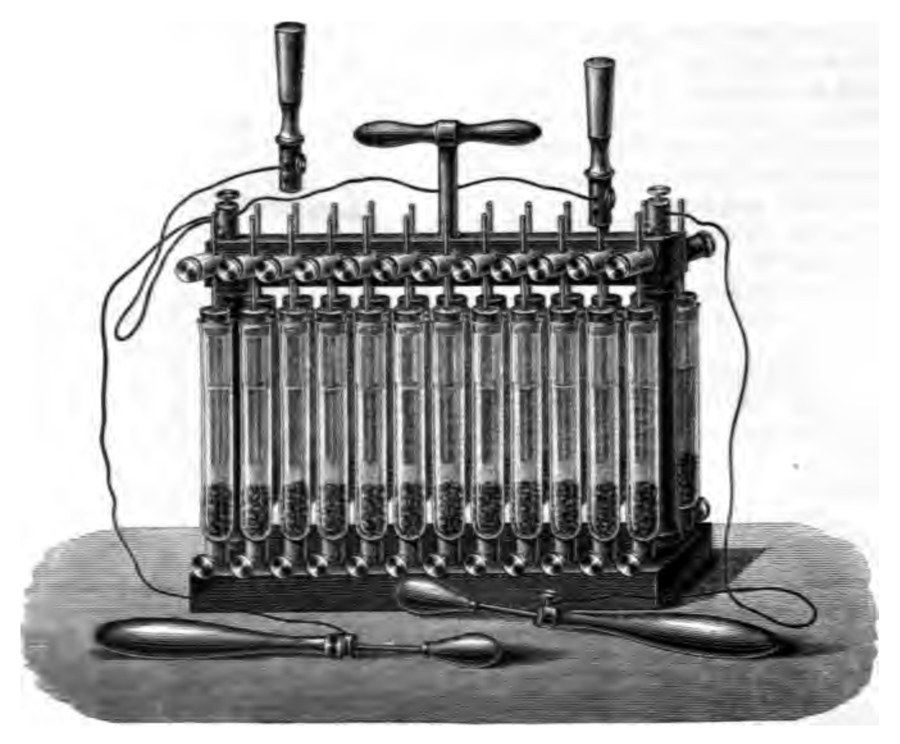


Fig. 20. Leclanché-Batterie nach Beetz.

Ein Bleisuperoxydelement wurde von de la Rive [2]) hergestellt: dasselbe bestand aus Zink und Platin, von welchem ersteres in verdünnter Schwefelsäure oder Salzwasser stand, letzteres in porösem Thoncylinder, der mit Bleisuperoxyd vollgestampft war.

Die Kombination ist neuerdings abgeändert, indem das Platin durch Kohle ersetzt und der Chlornatriumlösung etwas Natriumbichromat zugefügt ist, welche im Superoxyd enthaltenes Chlorblei in unlösliches Chromat überführen soll.

Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes beträgt etwa 1.8 Volt, doch ist der innere Widerstand sehr hoch. —

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **150**, p. 535. — Müller-Pouillet, Physik 1888—90, III.
[2]) Arch. de l'Electricité **3**, p. 159; Pogg. Ann. Phys. Chem. **60**, p. 400.

In anderen Elementenkombinationen finden sich als [illegible] Kaliumpermanganat : Merkurosulfat (das Element [illegible] amalgamiertes Zink — Merkurosulfat in verdünnter Schwefelsäure [illegible] elektromotorische Kraft [illegible] Natrium[illegible]

Die [illegible] besteht aus einem Zink[illegible] in einer Lösung [illegible] grösseren [illegible] Aussengefässe [illegible] Kohle [illegible] Zusammenhang [illegible]

[illegible]

[illegible]

Normalelemente

[illegible] elektromotorische Kräfte [illegible] beschrieben werden.

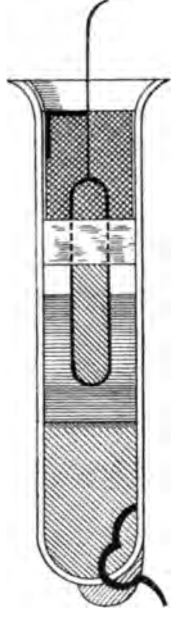
Clark-Element [illegible] Berührung ist [illegible] Merkurosulfat [illegible] die Paste [illegible] einem Zinkdeckel [illegible] verschlossen [illegible]

Das Element [illegible] der verschiedenen Einflüsse [illegible] Kraft [illegible] die Zinkvitriollösung [illegible] Zinksulfat [illegible] verschlossenen Element [illegible]

Daher [illegible] der Weise [illegible]

[illegible]

am Boden ein Platindraht eingeschmolzen und mit reinem, destilliertem Quecksilber übergossen, so dass der Draht ganz davon bedeckt war (Fig. 21); auf das Quecksilber wurde dann eine Paste geschichtet, welche durch Zusammenreiben von 150 g Merkurosulfat, 5 g Zinkkarbonat (zur Neutralisation etwa vorhandener Säure) und der zur Herstellung eines dicken Breies nötigen Menge warm gesättigter Zinkvitriollösung hergestellt war; auf die Paste kamen einige Zinkvitriolkrystalle und etwa zwei Drittel in die Pasta ein Zinkstab, an den ein ableitender Kupferdraht gelötet war.


Fig. 21. Normalelement nach Rayleigh.

Die Lage des Zinkstabes wurde durch einen Korken fixiert, der fast bis auf die Pastenoberfläche reichte, worauf ein völlig dichter Schluss durch Giessen von Marineleim auf den Kork, wodurch gleichzeitig der Zinkstab bis zum Kupferdraht eingehüllt wurde, hergestellt ward.

Die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes ist 1,435 Volt; der Temperaturkoeffizient variiert beträchtlich für verschiedene Zellindividuen, für Elemente mit gesättigten Lösungen gilt jedoch mit ziemlicher Genauigkeit

$$E = 1{,}435\,[1 - 0{,}00077\,(t - 15)],$$

wo t die Temperatur der Zelle bedeutet.

Der Fehler an dem Clark-Rayleigh-Elemente liegt vornehmlich an der Höhe des Temperaturkoeffizienten (zwischen 10 bis 100° per Grad C. 0,055 %) und an seiner Veränderlichkeit. Er hat seinen Grund darin, dass Wasser bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Mengen Zinkvitriol auflöst; jede Zunahme der Konzentration der Lösung bewirkt aber eine Abnahme der elektromotorischen Kraft; dazu kommt, dass beim Auflösen von Zinksulfat in der Zelle durch Temperaturerhöhung ein Zeit in Anspruch nehmender Diffusionsprozess zwischen den Lösungen verschiedener Konzentration sich abspielt, der auch als Flüssigkeitskette zur Wirkung gelangt, so dass die Grösse des Temperaturkoeffizienten davon abhängt, bei welcher Temperatur die Zinksulfatlösung für die Paste hergestellt ist, sowie von der Schnelligkeit des Temperaturwechsels [1].

Um die Fehler zu eliminieren, sättigt Schoop [2] die Zinksulfatlösung bei der Temperatur des schmelzenden Eises; um Lokalaktionen zwischen Zink und Quecksilbersalz zu verhüten, bringt er zwischen beide eine Membran oder poröse Scheidewand.

Für Zellen, welche nicht für den Versand bestimmt sind, ist Gips, mit einer etwas verdünnten Zinksulfatlösung angerührt, zu empfehlen; der Einfluss einer solchen Schicht auf die elektromotorische Kraft scheint gleich Null zu sein. Wird das Element oft erschüttert, so ist ein Stück Kork vorzuziehen, da die Gipsschicht sich ziemlich schnell vom Glase loslöst.

---

[1] Cf. Threlfall, Phil. Mag. 1889.
[2] C[illegible]hart-Schoop, Primärelemente, Halle a. S. 1895, p. 147.

Die Trennung des Zinks vom Quecksilbersalz erhöht die elektromotorische Kraft um ca. [illegible] oder von [illegible] auf [illegible] Volt bei [illegible]. Der Temperaturkoeffizient beträgt bei dieser Abänderung [illegible] bis [illegible].

Um zufällige Kurzschlüsse zu verhindern, ist es empfehlenswert, das Normalelement mit einem in Serie zum Stromkreis geschalteten hohen Widerstand zu versehen, wie er [illegible] in den Graphitwiderständen [illegible] „Widerstände" [illegible] zur Verfügung steht.

Ueber vergleichende Messungen der elektromotorischen Kraft bei geöffneten und geschlossenen Stromkreise [illegible] unter Note [illegible].

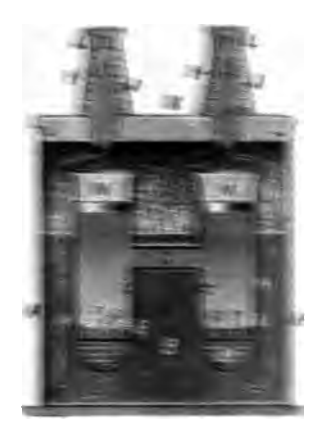




Fig. [illegible] Normalelement von Weston. Fig. [illegible]

Das Normalelement von Weston [illegible] ist nach dem Typus des Clark-Elementes gebaut, nur ist in demselben das Zink sowohl als Elektrode wie auch im Elektrolyten durch Kadmium ersetzt, so dass sich für das Element folgendes Schema ergibt:

— [illegible] — [illegible] — Hg[illegible] — Hg —

Der Vorzug, den das Weston-Element vor dem Clarks als Normalelement besitzt, liegt in der Anwendung des Kadmiums und der dadurch bedingten Unveränderlichkeit der elektromotorischen Kraft durch Temperaturschwankungen.

Die beistehenden Fig. [illegible] zeigen die Einrichtung des Elementes. [illegible] ist ein äusseres Gehäuse aus festem [illegible] Messing [illegible] von [illegible] Form. In dieses Gehäuse ist ein Holzblock [illegible] eingeschoben, welcher entsprechend ausgehöhlt ist, um das Glasgefäss [illegible] des Elementes aufzunehmen. Dieses Glasgefäss besteht aus zwei cylindrischen Stutzen, die durch ein Querrohr miteinander verbunden sind; die unteren Enden dieser Stutzen [illegible]



Fig. [illegible] Westons Normalelement.

[1] [illegible] The Electrician [illegible]

[2] [illegible] Nr. [illegible] vom [illegible] Jan. [illegible]

[3] Aus Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie [illegible]

abgerundet und ihre Mündungen sind erweitert; in den einen Stutzen bringt man Kadmiumamalgam, in den anderen ein Gemenge von reinem Quecksilber und Merkurosulfat. Oberhalb der Elektrode wird in jedes Gefäss ein Stück Musselin E mit aufgebogenen Rändern gebracht und in dieses der Kork F mit Löchern G gedrückt.

Kork und Musselin haben die Aufgabe, die Elektrodenmasse an ihrer Stelle zu halten und zu verhindern, dass sie sich bei Bewegung des Elementes mit der Lösung vermengen, während die Korklöcher die freie Berührung zwischen Elektrolyt und Elektroden gestatten.

Man bringt dann in jeden Stutzen CC^1 eine gesättigte Kadmiumsulfatlösung, worauf man in die Stutzenmündungen die Stöpsel M einkittet. Die Verbindungsdrähte H gehen durch den Boden von CC^1 und stehen mit den Elektroden in leitender Verbindung; sie sind mit Kupferdrähten I verbunden, welche in geeigneten Klemmen J enthalten sind, die ihrerseits vom Kautschukdeckel K des Gehäuses A getragen werden und mit Deckkappen L versehen sind.

Wenn das Glasgefäss sich an seiner Stelle befindet, wird der Raum im Gehäuse A oberhalb des Blockes B mit einer Mischung ausgefüllt, die am besten aus Bienenwachs, Harz und Leinöl besteht; dann wird der Deckel K aufgesetzt, und das Element bleibt geschlossen.

Die elektromotorische Kraft ist ca. 1,025 Volt; in einem Zeitraume von 4 Monaten blieben die Elemente in den Grenzen von 0,0001 Volt vollkommen konstant; in der Nähe von 20° beträgt die Aenderung der elektromotorischen Kraft pro 1° C. nur ca. 0,00004 Volt [1]).

Folgende Tabelle vergleicht den Temperatureinfluss auf das Clark- und das Weston-Element; Spalte 1 enthält die Korrektionen, welche man bei einem Elemente von t° anbringen muss, um seine elektromotorische Kraft reduziert auf 0° zu erhalten [1]).

t	1 $\frac{E_t - E_0}{E_0}$		2 Temp.-Koeffizient bei 1° 1/1000 %	
	Clark	Weston	Clark	Weston
0°	0	0	(— 70,9)	— 1,2
10°	— 0,00744	— 0,00018	— 77,9	— 2,5
20°	— 0,01558	— 0,00050	— 84,9	— 3,7
30°	— 0,02442	— 0,00090	— 91,9	— 5,0

Eine andere Abänderung des Clark-Elementes ist von Gouy [2]) dahin vorgenommen worden, dass als Depolarisator Quecksilberoxyd statt des Merkurosulfats und eine 10 %ige Zinksulfatlösung (1,06 spez. Gew.) statt einer gesättigten angewendet wird.

Die elektromotorische Kraft einer solchen Zelle beträgt 1,39 Volt bei 12° C. und die Aenderung derselben mit der Temperatur 0,0002 Volt

[1]) Nach Messungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt, Elektrot. Zeitschr. 1894, **15**, p. 507.
[2]) Journ. de Phys. **7**, p. 532 (1888).

pro Grad Celsius. Die Formel für die elektromotorische Kraft ist demnach:

$$E = [illegible]$$

was einem Temperaturkoeffizienten von [illegible] pro Grad Celsius entspricht.

Das Kalomelelement [illegible] ist ganz dem Clark-Elemente ähnlich angeordnet. Der Boden eines Reagenzrohres wird mit Quecksilber bedeckt und durch einen Platindraht die Ableitung nach aussen bewerkstelligt; auf das Quecksilber kommt eine Paste aus Kalomel und einer Lösung von Chlorzink (spez. Gew. [illegible] bei [illegible]) und darauf noch etwas Chlorzinklösung. Ein dünnes Korkplättchen hält Quecksilber und Kalomelpaste fest, besonders wenn unter den Kork noch ein Stück Asbestpappe angebracht ist. Der in die Paste reichende Zinkstab wird durch einen Korkzapfen festgelegt und das ganze Element aussen mit Siegellack verschlossen.

Die elektromotorische Kraft beträgt bei [illegible] Volt, der Widerstand etwa [illegible] Ohm, der Temperaturkoeffizient ist [illegible] pro Grad Celsius.

Versuche zur direkten Umwandlung der chemischen Energie der Kohlen in elektrische Energie.

Dass beim Verbrennen der Kohle elektrische Energie auftritt, zeigte Becquerel[2] durch folgenden interessanten Versuch. Wenn man zwei Achatschalen mit destilliertem Wasser füllt, dieses durch einen Streifen Filtrierpapier verbindet und in jedes ein Stück chemisch reiner Kohle taucht, so zeigt sich an einem mit den Kohlen verbundenen Galvanometer keine Wirkung. Wird die Kohle aber bei Luftabschluss zur Rotglut erhitzt und nach dem Erkalten ins Wasser gebracht, so zeigt sie sich, je nach der Stärke des Erhitzens mehr oder weniger negativ elektrisch. Dies erklärt sich daraus, dass die Kohle, wenn sie Luft absorbiert hat, langsam zu Kohlendioxyd verbrennt, durch welchen chemischen Prozess die Kohle negativ, das Wasser positiv elektrisch wird.

Diese Ausnutzung der Kohle als billige Quelle jeder beliebigen Menge elektrischer Energie hat zu den verschiedensten Versuchen Anlass gegeben, freilich ohne dass bis heute das Problem gelöst wäre.

Jablochkoff konstruierte ein solches Kohlenelement[3], indem er Salpeter in einem gusseisernen Tiegel schmolz und in die Schmelze ein Stück Koks oder Retortengraphit brachte; er erhielt Ströme von 1 bis 2 Volt Spannung.

Faraday hatte ein ähnliches Element konstruiert, bei welchem nur statt des Salpeters geschmolzenes Bleioxyd angewendet wurde.

Bartoli und Papasogli[illegible] stellten Gas- und Holzkohle in Lösungen von Ammonsalzen, Alkalikarbonaten und unterchlorigsaurem Alkali [illegible] erhielten, namentlich mit den letzteren Anordnungen [illegible]

---

[1] Helmholtz, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin [illegible]. — [illegible] Z. phys. Chem. 1, p. 4[illegible]. — [illegible]
[2] Becquerel, Compt. rend. 76, p. [illegible]
[3] [illegible]

Es soll auf diese Kombinationen nicht weiter eingegangen werden, denn sie leiden alle an dem prinzipiellen Fehler, dass der zu oxydierende Körper (die Kohle) in dem Sauerstoff abgebenden (Salpeter, Bleioxyd etc.) steht; die umgekehrte Anordnung verlangt aber gerade ein galvanisches Element; man stellt ja auch beim Bunsen-Elemente den Zinkcylinder, welcher oxydiert wird, nicht in die Salpetersäure, sondern bringt in diese das Kohleprisma, welches bei der Versuchstemperatur von der Säure gar nicht angegriffen wird [1]).

Die Faradaysche Kombination wäre z. B. theoretisch richtig gewesen: Kohle in Blei; Eisen in Bleioxyd; beide Elektroden getrennt durch ein geeignetes Diaphragma.

Verwiesen sei auf eine grosse Reihe solcher Versuche mit verschiedenen Salzen und Elektroden, die E. E. Brooks [2]) ausgeführt hat.

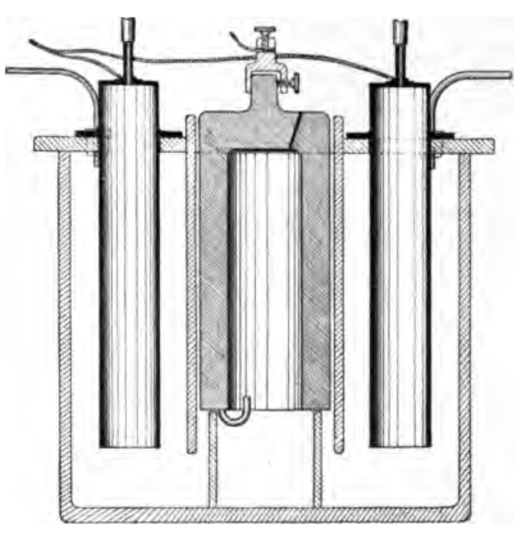


Fig. 25. Gasbatterie von Borchers.

Alle diese Versuche haben bisher zu keinem praktischen Resultate geführt. Eine grosse Schwierigkeit liegt darin, dass die Kohle kein reiner Kohlenstoff, sondern mit mehr oder weniger grossen Mengen Mineralbestandteilen verschiedenster Art vermischt ist, die auf die meisten als Elektrolyten verwendbaren Substanzen nicht ohne Einwirkung bleiben und so einen kontinuierlichen Betrieb unmöglich machen. Diese Schwierigkeit fällt fort, wenn man nicht die Kohle, sondern ein Produkt aus Kohle z. B. das Kohlenoxyd oder Kohlenwasserstoffe in Reaktion bringt.

Borchers [3]) hat versucht, das Kohlenoxyd sowohl wie auch ein Gemisch von diesem und Wasserstoff, und endlich Leuchtgas in einer Kupferchlorürlösung durch atmosphärischen Sauerstoff unter Gewinnung von elektrischer Energie zu verbrennen.

Zu dem Zwecke wurde ein Glasgefäss (Fig. 25) [4]) durch zwei Glasplatten, welche nicht ganz bis auf den Boden reichten, in drei Zellen geschieden. In die beiden äusseren Abteilungen wurden Kupferrohre zum Einleiten des Kohlenoxyds eingehängt; in die mittlere Abteilung tauchte eine Kohleglocke ein, welcher Luft zugeleitet wurde. Als Elektrolyten dienten Kupferchlorürlösungen. Das anfangs benutzte Kohlenoxyd wurde später durch Leuchtgas ersetzt. Saure Kupferchlorürlösungen geben bessere Resultate als alkalische.

[1]) Ostwald, Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft. Z. Elektrot. u. Elektrochem. 1, p. 81.

[2]) El. Rev. 1894. 35, p. 190, 223.

[3]) Borchers, Electr. 1894; Z. ang. Ch. 1895, p. 26; Chem. Industrie 1894, p. 502.

[4]) Aus Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, p. 26.

Bei Anwendung von stark durch Kohlendioxyd verunreinigtem Kohlenoxyde, saurer Kupferchlorürlösung und Luft ergab sich:

Aeusserer Widerstand in Ohm	Spannung in Volt	Stromstärke in Amp.
0,1	0,05	0,5
1	0,20	0,20
5	0,275	0,060
10	0,300	0,040
20	0,400	0,020
50	0,400	0,008

Wurden die Zellen noch mit Kupferspänen und Blechschnitzeln gefüllt, so wurden unter Benutzung eines dem Steinkohlengeneratorgase ähnlichen Gasgemisches bei geringem äusserem Widerstande (Kurz-

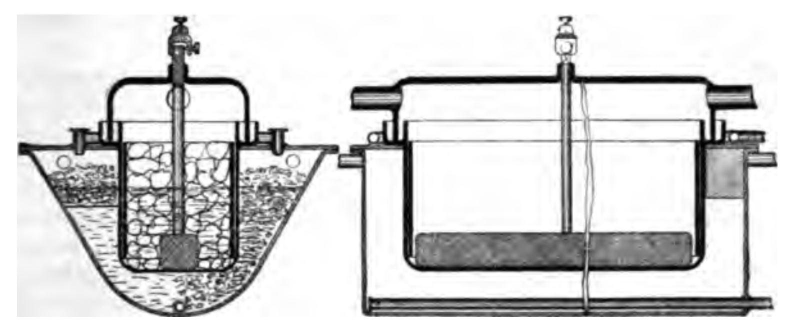


Fig. 26. Galvanisches Brennstoffelement. Fig. 27.

schluss, bei eingeschaltetem Messwiderstande) Ströme bis zu 0,64 Amp. erhalten, während bei Vergrösserung des äusseren Widerstandes die Spannung 0,56 Volt beobachtet wurde.

Der in dem Elemente nach Abzug aller Zwischenreaktionen verbleibende Vorgang

$$CO + O = CO^2$$

sollte theoretisch Spannungen bis 1,47 Volt liefern können.

Als galvanisches Brennstoffelement zeigen Fig. 26 und 27[1]) einen für gasförmige Brennstoffe bestimmten Apparat. Die kupfernen Flüssigkeitsbehälter nehmen den Elektrolyten und Steinzeugeinsätze auf, so dass dadurch zweizellige Elemente entstehen. Der Einsatz dient als Kathodenraum; wenn aus Steinzeug, besteht er aus dem eigentlichen Behälter in Form eines langen, schmalen Troges, einem oben und unten offenen Einsatze und dem mit zwei Rohrstutzen versehenen Deckel. In den Seitenwandungen des Behälters und des Einsatzes befinden sich Lochungen; in den Zwischenraum zwischen beiden Wandungen wird nötigenfalls irgend eine poröse Masse eingebracht.

Wenn der Trog aus poröser Masse besteht, fällt der oben und unten offene Einsatz fort. Den Kathodenraum durchzieht Luft. Um zwischen dieser und der Flüssigkeit eine möglichst grosse Berührungs-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895. p. 26.

fläche zu schaffen, wird derselbe mit Koks oder Retortengraphitstücken gefüllt. Zur Stromableitung dient eine am Boden liegende Kohleplatte und ein durch den Deckel geführter Kohlestab.

Das äussere Kupfergefäss soll als Flüssigkeitsbehälter und Anode dienen. Bei Benutzung von gasförmigen Brennstoffen wird der ganze Anodenraum mit Kupferdrehspänen, Blechschnitzeln u. dergl. gefüllt. Zur Ersparung von Metall kann dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel ein gelochtes Blech oder ein Drahtnetz angebracht werden, auf welchem das Kupferklein liegt. Der Elektrolyt, welcher durch ein Gerinne im Deckel zugeführt wird, berieselt das Kupferklein, während dasselbe von Generatorgas bestrichen wird. Vom Boden des Anodenraums aus wird die Flüssigkeit einem zweiten, etwas tiefer stehendem Gefässe zugeführt und kann so eine beliebig grosse Batterie durchfliessen. Das Gas wird durch eine Scheidewand gezwungen, jeden Apparat in hufeisenförmigem Wege zu durchströmen.

Für feste Materialien muss der Anodenraum etwas verändert werden (l. c.).

Ueber diesen Gegenstand siehe noch unten Note [1]), sowie unter Gasbatterien S. 63.

Thermoströme und Thermosäulen.

Im Jahre 1801 beobachtete Ritter bei dem Studium von Galvanis Froschschenkelversuchen, dass keinerlei Zuckungen auftraten, wenn der Frosch im geschlossenen Kreise zwischen zwei homogene Zinkstangen gebracht wurde; als er dann die eine der Stangen stark erhitzte, während die andere kalt blieb, traten beim Schliessen der Kette deutliche Zuckungen ein; wurden beide Stangen gleichförmig erhitzt, zeigte sich wieder keinerlei Wirkung.

Dieselben Versuche mit Bleistangen zeitigten dieselben Resultate. In beiden Fällen „war die Kontraktion beständig auf der Seite des heissen Metalls, so dass das kalte Metall gleichsam dadurch die Stelle des Silbers zu vertreten bekam, und das wärmere jetzt mehr als Blei bezw. als Zink wirkte, wie vorher“ [2]).

Im Jahre 1810 erwähnt Schweigger [3]) eine galvanische Batterie aus einem festen und einem flüssigen Leiter, wo nur durch Temperaturunterschied die elektrische Differenz begründet wird. Er verband für seinen Versuch eine Anzahl von kupfernen Schalen abwechselnd durch einen nassen, mit Salzwasser getränkten Streifen und einen Messingdraht, füllte in die Schalen verdünnte Salzsäure und erwärmte dieselbe. Er erhielt auf diese Weise galvanische Ströme, welche er durch die Wasserzersetzung als solche charakterisierte [4]).

---

[1]) Reed, Electrician Nr. 868 (1895); Zeitschr. Elektrot. u. Elektroch. **1**, p. 449. — Mond, Electrician Nr. 869 (1895); dagegen Borchers, Z. Elektrot. u. Elektroch. **1**, p. 484; ferner s. Häussermann, Z. ang. Ch. 1895, p. 99. — Korda, Compt. rend. 1895, **1**, p. 615. — Powell, El. Review vom 7. Dez. 1894. — Wirtschaftlichkeit der unmittelbaren Erzeugung von elektrischer Energie aus Kohle; nach El. World, Z. Elektrot. u. Elektroch. **1**, p. 505. — Bucherer, Elektrochem. Z. **2**, p. 28.

[2]) Briefe Ritters an Gilbert 1801, Gilberts Ann. **9**, p. 293.

[3]) Journ. f. Chem., Phys. u. Mineral. **9**, p. 704.

[4]) S. a. Becquerel, Ann. chim. phys. **26**, p. 176.

Im Jahre 1823 konstruierte Seebeck [1]) einen Apparat, in welchem er in einem metallischen Bogen durch ungleiche Erwärmung der Metalle Ströme erzeugte. Er lötete auf ein Wismutstäbchen einen gebogenen Kupferstreifen so auf, dass ein geschlossener Rahmen entstand, innerhalb dessen auf einer Spitze eine Magnetnadel schwebte. Wurde das Rähmchen in den magnetischen Meridian gestellt, und die nördliche Lötstelle durch eine Spirituslampe erwärmt, so wurde die Nadel so abgelenkt, dass sich ihr Nordpol nach Osten richtete; hieraus folgte, dass durch die Erwärmung ein elektrischer Strom entstanden war. Man nannte diesen Strom Thermostrom und die geschilderte Vorrichtung eine thermoelektrische Kette. Der Thermostrom geht in der wärmeren Lötstelle vom Wismut zum Kupfer, in der kälteren vom Kupfer zum Wismut; er dauert so lange, wie die Temperaturdifferenz der Lötstellen besteht.

Weitere Versuche lehrten Seebeck, dass der Thermostrom nicht etwa an die beiden genannten Metalle geknüpft sei, dass er vielmehr bei irgend welchen zwei Metallen entsteht, wenn man sie zu einem Stromkreise verbindet und den Verbindungsstellen eine verschiedene Temperatur giebt, sei es durch Erwärmen oder durch Abkühlen der Lötstelle; die Kraft des Stromes ist aber bei verschiedenen Kombinationen verschieden.

Seebeck hat die Metalle in eine thermoelektrische Spannungsreihe [2]) so geordnet, dass die elektrische Differenz um so grösser ist, je weiter die Metalle in der Reihe auseinanderstehen, und dass in der wärmeren Lötstelle der Strom immer von einem vorhergehenden zu einem folgenden Metall geht. Diese Spannungsreihe ist: Wismut, Nickel, Kobalt, Platin, Kupfer, Blei, Zinn, Gold, Silber, Zink, Eisen, Arsen, Antimon. Für diese Reihe gilt dasselbe Gesetz wie für Voltas Spannungsreihe: die thermoelektrische Erregung irgend zweier Glieder ist gleich der Summe der Erregung aller Zwischenglieder; sie ist also am stärksten zwischen Wismut und Antimon [3]), doch erreicht die Stärke einer Thermokette nicht die einer galvanischen Kette. Sie wird verstärkt, wenn man mehrere Ketten zu einer Thermosäule verbindet.

Solche thermoelektrische Spannungsreihen sind noch von verschiedenen anderen festgestellt worden, so von Becquerel [4]), von de Heer [5]), Hankel [6]), von Gore [7]) u. s. w. Diese Reihen zeigen mehrfache Abweichungen voneinander, die darin ihre Erklärung finden, dass die Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe durch geringe Verunreinigungen, sowie durch die angewandte Temperatur mehr oder weniger erheblich verändert wird. Ebenso nehmen die Legierungen nicht immer die Stelle in der Spannungsreihe ein, welche sie nach den sie zusammensetzenden Metallen innehaben müssten.

---

[1]) Gilberts Ann. **73**, p. 430.
[2]) Seebeck, Pogg. Ann. Phys. Chem. **6**, p. 17, 133, 253 ff.
[3]) Becquerel, Ann. chim. phys. **41**, p. 353 ff. — Matthiessen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **103**, p. 412.
[4]) Ann. chim. phys. **41**, p. 353 ff.
[5]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **47**, p. 603.
[6]) Hankel, Spannungsreihe von Metallen und Erzen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **62**, p. 201.
[7]) Pharm. J. and Transact. **11**, p. 506.

Seebeck entdeckte auch (l. c.), dass man einen thermoelektrischen Strom in einem Metalle erregen kann, dass dazu aber nur Metalle taugen, deren Gefüge sehr merklich krystallinisch ist, so dass dabei die verschiedenen Teile eines Krystalles die Stelle zweier verschiedener Metalle zu spielen scheinen.

Dass zwei Stücke des nämlichen Metalles, von denen das eine kalt, das andere warm ist, bei der Berührung Ströme entwickeln, welche von dem Temperaturunterschiede abhängig sind und mit ihm verschwinden, wurde bereits gesagt. Es sei hier nur noch auf die diesbezüglichen Untersuchungen von Becquerel[1]) und Magnus[2]) hingewiesen.

Auch zwischen Metallen und geschmolzenen Salzen lassen sich thermoelektrische Ströme erregen[3]).

Mehrfach ist die Beobachtung gemacht worden, dass verschiedene in der Natur vorkommende Schwefelmetalle mit Kupfer oder auch untereinander kombiniert thermoelektrische Elemente von grosser elektromotorischer Kraft liefern. So fand z. B. Bunsen, dass Kupferkies und Kupfer ein Thermoelement liefern, dessen elektromotorische Kraft für eine Temperaturdifferenz von 100° gleich 1/15, für eine Temperaturdifferenz von 150° aber gleich 1/10 von der elektromotorischen Kraft eines Daniell-Elementes ist.

Stefan fand[4]) die elektromotorische Kraft eines Thermoelementes aus:

Blättrigem Kupferkies und Kupfer	=	1/26	von der elektromotorischen Kraft eines Daniell-Elementes
Kompaktem Kupferkies — Kupfer	=	1/9	
Kompaktem Kupferkies — blättr. Kupferkies	=	1/14	
Kupfer — krystallisiertem Kobaltkies . . .	=	1/26	
Körnigem Kobaltkies — Kupfer	=	1/78	
Kupfer — Schwefelkies	=	1/16	
Kompaktem Kupferkies — Schwefelkies . .	=	1/6	
Bleiglanz in grossen Krystallen — Kupfer .	=	1/10	
u. s. w.			

In dieser Tabelle ist stets der elektropositive Körper vorangestellt. Man sieht daraus, welch einen bedeutenden Einfluss die Struktur eines Körpers auf sein thermoelektrisches Verhalten hat.

Die elektromotorische Kraft einer Thermokette ist innerhalb gewisser Grenzen, die für verschiedene Kombinationen verschieden weit sind, für dieselbe Mitteltemperatur der Temperaturdifferenz der Lötstellen proportional.

Um die thermoelektrischen Ströme für chemische Zwecke verwenden zu können, müssen eine grosse Anzahl von Thermoketten zu einer thermoelektrischen Batterie verbunden werden. Man gelangt so zu den thermoelektrischen Säulen.

Die älteste derselben stammt von Nobili[5]) aus dem Jahre 1830; sie besteht aus 3 bis 4 cm langen Wismut- und Antimonstäbchen, die so zusammengelötet sind, dass alle geradzahligen Lötstellen auf der einen

---

[1]) Ann. chim. phys. **41**, p. 353.
[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **83**, p. 469.
[3]) Thomas Andrews, Phil. Mag. 1837 (3) **10**, p. 433.
[4]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **124**, p. 633.
[5]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **36**, p. 526.

alle ungeradzahligen auf der anderen Seite sich befinden, und dass sämtliche Stäbe parallel liegend und durch eine isolierende Substanz getrennt, ein kleines Parallelepipedon bilden, das in ein Gehäuse von gleicher Form eingeschlossen ist und an diesem seine Pole hat.

Wie sich die Stellung eines Metalls in der Spannungsreihe mit seiner Härte, Struktur, Reinheit etc. ändert, so nehmen auch die Legierungen ganz unberechenbare Stellungen ein, ja zeigen meist viel kräftigere thermoelektrische Wirkungen untereinander und mit den Metallen wie die Metalle unter sich. Davon hat 1864 Marcus [1]) Anwendung zur Konstruktion kräftiger Thermosäulen gemacht (Fig. 28) [2]). Er be-

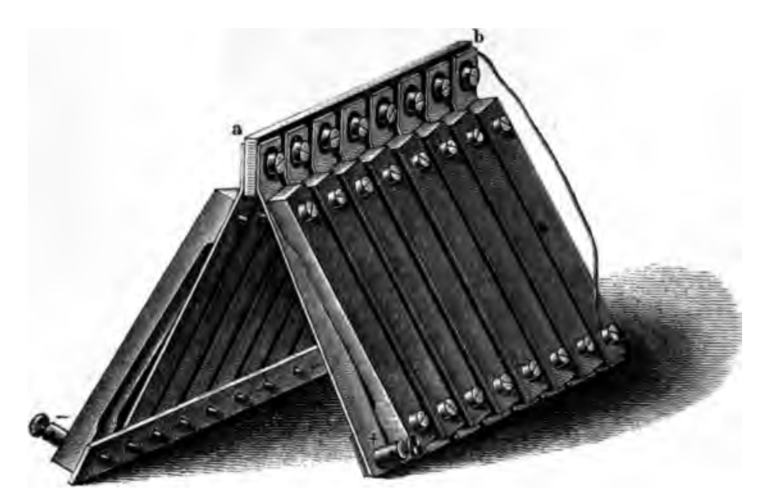


Fig. 28. Thermosäule von Marcus.

nutzt Legierungen, die einerseits aus 10 Teilen Kupfer, 6 Teilen Zink und 6 Teilen Nickel und andererseits aus 12 Teilen Antimon, 5 Teilen Zink und 1 Teil Wismut bestehen. Die daraus hergestellte Säule besteht aus langen, unter einem Winkel zusammenstossenden Doppelstäben, welche so aneinander gelegt sind, dass man die Winkelstelle durch einen längeren Gasherd erhitzen, die beiden Endstellen durch untergestellte mit Wasser gefüllte Tröge abkühlen kann. Die Säule leidet an der Zerbrechlichkeit der Legierung und der schnellen Oxydation der Lötstellen.

Einen vollkommeneren Apparat stellte 1871 Noë [3]) her. Derselbe besteht aus einer Anzahl Einzelelementen, Stäbchen aus 63 % Antimon und 37 % Zink, von ca. 7 mm Dicke und 27 mm Länge, welche mit einem Eisenstifte zur Zuleitung der Wärme versehen sind. Die Elemente liegen auf einem Kreise herum auf einem Ringe von Ebonit befestigt und ruhen mit den Eisenstiften auf einer Glimmerplatte, welche dazu dient, die Flamme des Gasbrenners auszubreiten. Die Verbindung der Elementenstäbchen geschieht durch Neusilberdrähte. Die Elemente

---

[1]) S. Marcus, Anz. d. k. Akad. zu Wien 1865; Pogg. Ann. Phys. Chem. **124**, p. 629.

[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik III. Braunschweig 1888—90.

[3]) Waltenhofen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **148**, p. 113; neue Form, daselbst **146**, p. 617.

werden zu einer Säule vereinigt, indem man an dieselben spiralig gebogene Kupferblechstreifen anlötet, welche als Gestell und Kühlvorrichtung dienen. Beim mässigen Erwärmen der Säule genügt Ab-



Fig. 29. Noës Thermosäule.

kühlung durch die Luft, während beim stärkeren Erhitzen die Säule in ein Gefäss mit Wasser gestellt werden muss (Fig. 29 und 30)[1].

Hauck und Clamond ordnen bei der Konstruktion ihrer Säulen die Elemente ringförmig um den Heizmittelraum an.

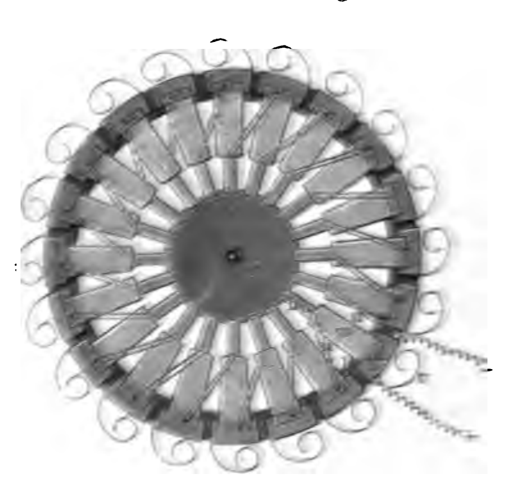


Fig. 30. Noës Thermosäule. Grundriss.

Die vielfach benutzte Clamondsche[2] Säule (Fig. 31)[1] ist aus einer grossen Anzahl von Stäben, aus einer Legierung von Antimon und Zink bestehend, und verzinnten Eisenblechstreifen, welche die Elemente bilden, zusammengesetzt; die Eisenbleche liegen auf den oberen Flächen der Stäbe auf, so dass hierdurch gleichzeitig eine Verbindung des einen Elementes mit dem anderen Element hergestellt wird. Sowohl die einzelnen Elemente als die übereinander gelagerten, aus Elementen zusammengesetzten Kränze sind durch eine Schicht von Asbest getrennt.

---

[1]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.
[2]) Les Mondes 51, p. 351.

Die Pole eines jeden Elementenkranzes endigen in Klemmschrauben. Der Strom wird erzeugt durch Erwärmen mit Leuchtgas, welches aus einem im Inneren der Säule befindlichen, mit einer Anzahl von Löchern versehenen Thon- oder Porzellancylinder herausbrennt. Dieser Röhrenbrenner ist mit einer Mischung von Asbestpulver und Kaliwasserglas im Innern des Cylinders eingekittet und kann bei etwaigem Springen durch einen anderen ersetzt werden.



Fig. 31. Clamondsche Thermosäule.

Zur Konstanthaltung des Gasstroms passiert das Gas einen Regulator.

Nach ca. einstündigem Erhitzen besitzt die Säule die volle Stromstärke; sie liefert alsdann ca. 400 bis 500 ccm Knallgas in der Stunde.

Die Thermosäulen liefern nur schwache Ströme, und auch die Batterieströme sind für Wirkungen im grossen nicht ausreichend, da es unmöglich ist, Batterien von Tausenden von Elementen in wirkungsgleichem Zustande zu erhalten. Ausserdem sind die kräftigsten Batterien nur für kurze Zeit konstant, und die für längere Zeit konstanten nicht kräftig. Endlich ist die Wartung und tägliche Ernährung der Batterien zeitraubend und kostspielig, wozu noch kommt, dass die Säulen bei längerem Gebrauche den Dienst versagen und dann schwierig oder gar nicht zu reparieren sind.

Neuerdings ist von Gülcher [1]) eine Thermosäule gebaut, welche viel kräftiger und widerstandsfähiger als die alten Säulen und für viele Zwecke — namentlich auch zum Laden von Accumulatoren — geeignet ist [2]).

Die nachstehende Abbildung (Fig. 32) lässt die Anordnung des Apparates erkennen. Auf dem Deckel des Gaszuführungskanals stehen zwei parallele Reihen von Nickelröhrchen, die oben geschlossen und hier mit einem Kranz feiner Löcher versehen sind. Das aus den Löchern ausströmende Gas wird angezündet und erhitzt den Kopf des Nickelröhrchens. Auf die Röhrchen sind Stücke aus einer Antimonlegierung aufgesetzt, so dass die Heizwirkung des Gases sich an der Verbindungsstelle der beiden verschiedenen Metalle entwickelt und die thermoelektrische Wirkung hervorruft. An die aufgesetzten Antimonstücke sind Kupferblechstreifen gelötet, welche nach unten umgebogen sind; dieselben dienen zur Abkühlung und zur Verbindung ihres Antimonstückes mit dem Nickelröhrchen des nächsten Elementes.

---

[1]) D.R.P. Nr. 44146.

[2]) Elbs, Chem.-Ztg. 1893, p. 66.

Die Firma Julius Pintsch in Berlin bringt die Säulen in drei Grössen in den Handel. Das grösste Modell, welches stündlich 170 l Gas verbraucht, entwickelt eine elektromotorische Kraft von 4 Volt

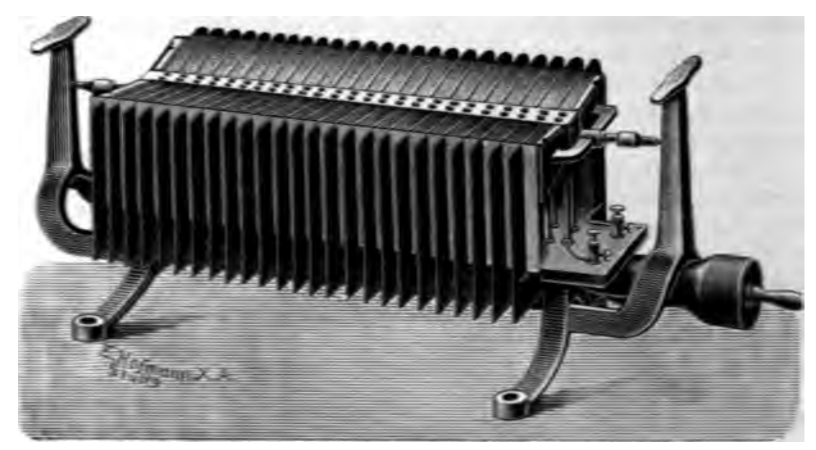


Fig. 32. Gülchers Thermosäule.

bei einem inneren Widerstande von 0,6 bis 0,7 Ohm. Die kleineren Modelle verbrauchen 130 bezw. 70 l Gas und haben 3 bezw. 1,5 Volt Spannung.

Will man mit dem grössten Modell Accumulatoren laden, so müssen diese alle parallel geschaltet werden; es resultiert dann eine Stromintensität von 2 bis 3 Amp.

Dynamomaschinen.

Faraday machte im Jahre 1831 die Entdeckung, dass in einem geschlossenen Stromkreise jedesmal ein temporärer Strom entsteht, wenn man in dessen Nähe einen Magnet bewegt oder die Magnetisierung desselben ändert oder ganz allgemein eine Aenderung des durch den Stromkreis gehenden magnetischen Kraftflusses veranstaltet.

Die so erhaltenen Ströme werden Induktionsströme genannt, der Stromkreis, welcher dem Vorgange, der in dem genannten Falle als magnetische Induktion bezeichnet wird, unterworfen ist, heisst „induzierter Stromkreis“; das System, durch dessen relative Veränderung in dem induzierten Stromkreise ein Induktionsstrom entsteht, wird Induzent oder Induktor genannt.

Ganz ähnliche Wirkungen erhält man, wenn man statt der magnetischen induzierenden Systeme elektrische Systeme verwendet. Aendert man die Entfernung, die Stärke des Stromes oder die Gestalt eines Stromkreises, der in der Nachbarschaft eines induzierten Stromkreises sich befindet, so wird in demselben ein Induktionsstrom entwickelt. Es ist in diesen Fällen die Annäherung oder Entfernung des Induzenten an den induzierten Stromkreis gleichwertig mit der Verstärkung oder Verminderung der Stromintensität in dem induzierenden Stromkreise. Diese

Induktionsströme werden Ströme der elektrodynamischen oder Volta-Induktion genannt.

Endlich wurde von Faraday die Beobachtung gemacht, dass, wenn man in irgend einer Weise die Stromintensität in einem Stromkreise verändert, auch dann, wenn letzterer jeder äusseren Wirkung entzogen ist, in diesem Stromkreise ein Induktionsstrom entsteht, welcher sich dem ursprünglichen Strome superponiert und als Extrastrom bezeichnet wird [1]).

Die jedesmalige Richtung der Induktionsströme lässt sich leicht auf Grund der Lenzschen Regel [2]) bestimmen: „Wenn sich ein metallischer Leiter in der Nähe eines galvanischen Stromes oder eines Magneten bewegt, so wird in ihm ein galvanischer Strom erregt, der eine solche Richtung hat, dass er in dem ruhenden Drahte eine Bewegung hervorgebracht hätte, die der hier dem Drahte gegebenen gerade entgegengesetzt wäre, vorausgesetzt, dass der ruhende Draht nur in Richtung der Bewegung und entgegengesetzt beweglich wäre."

Wir können das Lenzsche Gesetz kurz auch so formulieren:

1. Der Strom, welcher durch eine Bewegung entsteht, bringt selbst die entgegengesetzte Bewegung hervor.

2. Die Bewegung, welche durch einen Strom entsteht, bringt selbst den entgegengesetzten Strom hervor.

Gleich nach Bekanntwerden von Faradays Beobachtungen wurde 1832 von Pixii in Paris [3]) die erste Magnetinduktionsmaschine erfunden. Dieselbe bestand aus einem Hufeisenstahlmagneten, der über eine Mittelachse gedreht wurde und sich dadurch einem Spulenpaare abwechselnd näherte und von ihm entfernte, wodurch in diesem Ströme induziert wurden (Fig. 33) [4]).

Ebenso erfanden Henry [5]), dal Negro [6]) und Ritschie [7]) Maschinen; die letztgenannte bestand aus festliegendem Stahlmagneten und umlaufendem Anker; sie ist das Urbild der neueren Maschinen.

Mehr Verbreitung gewann Stöhrers Maschine [8]) (Fig. 34) [9]). In dieser hat der Hufeisenstahlmagnet N S eine feste Lage, und die Spulen C und D drehen sich vermöge der Kurbel um die Achse A A gegen die Pole N und S hin. In den Spulen stecken zwei Kerne von weichem Eisen, welche durch die schmiedeeiserne Platte B B verbunden sind und dadurch ein Hufeisen ohne Magnetismus bilden. Wenn bei der Drehung der Kurbel sich die Spulen den Polen nähern, so entstehen in denselben Induktionsströme, die jedoch wegen der grossen Entfernung der Spulen von den Polen nur schwach sein können. Verstärkt werden sie durch die Wirkung der Eisenkerne. Beim Annähern der Spulen nähern sich

---

[1]) Faraday, Experimentaluntersuchungen über Elektricität. Phil. Trans. 1832 und folgende Jahrgänge.

[2]) Vorlesung in der k. Akademie der Wissensch. zu St. Petersburg am 29. Nov. 1833; Pogg. Ann. Phys. Chem. **31**, p. 485.

[3]) Ann. chim. phys. **50**, 322. Ueber eine ähnliche Maschine eines Anonymus berichtet Faraday, Phil. Mag. (3) **1**. p. 161.

[4]) Entn. aus Kittler, Hdb. d. Elektrotechnik. Enke, Stuttgart 1890, p. 164.

[5]) Sillimans Journ. 1831, p. 340; s. a. Henry, Wissensch. Schrift. 1886, **1**, p. 64.

[6]) Ann. R. Lomb. Venet., April 1834.

[7]) Phil. Trans. 1833, p. 318.

[8]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **61**, p. 417; **69**, p. 81; **77**, p. 467.

[9]) Aus Reis, Lehrb. d. Physik. Leipzig 1885.

natürlich auch die Eisenkerne und werden dadurch Magnete. Entstehender Magnetismus aber erzeugt ebenfalls Induktionsströme und zwar von derselben Richtung wie die Annäherung der Spulen; diese beiden Arten der magnetischen Induktion verstärken sich demnach. Ebenso entstehen bei der Entfernung der Spulen Induktionsströme, einmal weil die Spulen sich entfernen, dann aber, und vorzugsweise, weil der Kernmagnetismus schwindet; da auch diese beiden Induktionsströme gleichgerichtet sind, so verstärken sie sich ebenfalls.

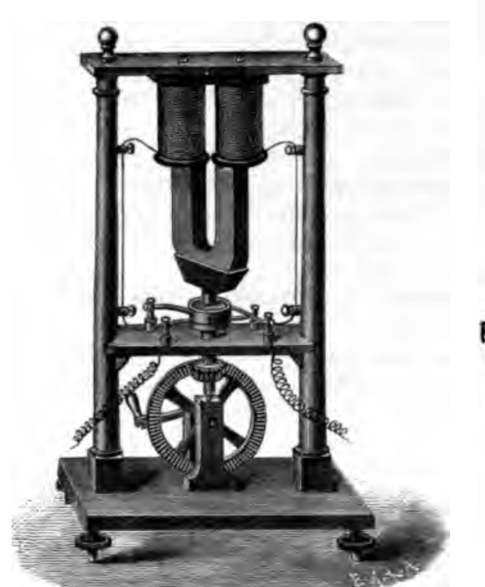


Fig. 33. Magnetinduktionsmaschine von Pixii.

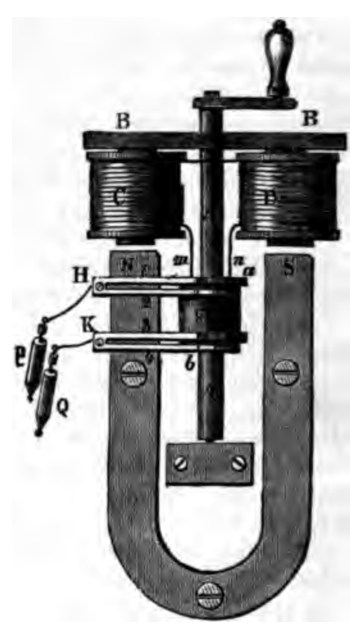


Fig. 34. Stöhrers Maschine.

Aber die Induktionsströme des verschwindenden Magnetismus und die des Entfernens sind von entgegengesetzter Richtung zu den Induktionsströmen des entstehenden Magnetismus und des Annäherns. Sowie also demnach die Spulen an den Polen vorbeigegangen sind, wechselt die Richtung der Induktionsströme im Spuldrahte.

Um nun die Wirkung der nach aussen, z. B. in die Handhaben P und Q fliessenden Ströme zu erhalten, dient der „Kommutator". Derselbe besteht bei dieser Konstruktion aus den Gabeln H und K und dem auf der Achse sitzenden doppelten Nasenringe F. Dieser enthält eine auf der Achse sitzende Messingröhre r r mit zwei halbkreisförmigen Nasen nach entgegengesetzten Richtungen an beiden Stirnflächen; diese Messingröhre umschliesst eine Elfenbeinröhre, und diese wird von einer kürzeren Messingröhre r_1 umfasst, die ebenfalls zwei halbkreisförmige Nasen an ihren Stirnflächen hat, die nach entgegengesetzten Richtungen hinausragen, wie die Nasen der längeren inneren Röhre. Auf diesen Nasen schleifen die Zinken der zwei Gabeln H und K und zwar derart, dass immer die eine Zinke einer Gabel die betreffende Nase berührt, wenn die andere frei in der Luft schwebt und zwar deshalb.

weil je zwei nebeneinander liegende Nasen nach entgegengesetzten Richtungen hinausstehen. Nun ist das eine Spuldrahtende m mit dem inneren Ringe, das andere n mit dem äusseren Ringe verbunden, und diese Ringe sind so auf die Achse gesetzt, dass im Moment des Stromwechsels die eine Gabelzinke, z. B. 1 ihre Nase verlässt und die andere 2 jetzt ihre Nase berührt. Hat also z. B. bisher das Drahtende m an den inneren Ring r und an die Gabel H + Elektricität geführt, so würde ohne den Kommutator vom Augenblick des Stromwechsels an dasselbe Ende — e Elektricität an die Gabel H hinführen. Da aber in diesem Augenblicke die Zinke 1 den inneren Ring verlässt, die Zinke 2 aber den äusseren berührt, so ist jetzt die Gabel H mit dem äusseren Ringe r_1 in Verbindung, der bisher von dem Drahtende n — e Elektricität empfing, vom Augenblick des Stromwechsels an dagegen + e Elektricität erhält, so dass durch die Gabel H immer + Elektricität an die Handhabe P gelangt.

In derselben Weise strömt an die Handhabe Q immer — e Elektricität.

Solcher Kommutatoreinrichtungen, welche die Stromrichtung erhalten, giebt es noch mancherlei; sie haben alle den Nachteil der Funkenbildung und dadurch auch der Stromschwächung.

Ein zweiter Nachteil dieser wie aller Maschinen älterer Konstruktion ist die Notwendigkeit der Stahlmagnete, da diese schon an sich, noch mehr aber durch die an einer Maschine unvermeidlichen Erschütterungen an Kraft abnehmen, wodurch ihre induzierende Wirkung geschwächt werden muss.

Der schlimmste Nachteil besteht aber in der fortwährenden Stromunterbrechung; denn nur wenn die Spulen den Polen nahe sind, treten stärkere Ströme auf, während dieselben während der ganzen übrigen Zeit der Rotation schwach sind, ja bis zum völligen Verschwinden nachlassen. So liefern alle älteren Maschinen keine gleichmässigen Ströme, sondern durch Pausen unterbrochene Stromstösse.

Eine wesentliche Verbesserung führte Stöhrer im Jahre 1849 an seiner Maschine herbei, indem er sowohl die Zahl der Ankerspulen, als auch die der Magnete vermehrte. Fig. 35 zeigt den Apparat [1]). Derselbe besteht aus drei aufrecht gestellten hufeisenförmigen Stahlmagneten, deren jeder aus fünf Lamellen zusammengesetzt ist und deren Polflächen auf einem regelmässigen Sechseck angeordnet erscheinen. Ueber demselben rotiert die Armatur, ein Eisenring, an welchem sechs Eisenkerne angeschraubt sind, die in der Ruhelage den Magnetpolen gegenüberstehen. Die Eisenkerne sind 4,4 cm lang und 2,9 cm dick, die zur Bewickelung derselben dienenden Kupferdrähte von 1 mm Dicke sind auf dünne Holzrollen gewunden, welche über die Eisenkerne geschoben werden. Die zwölf Drahtenden der sechs Spulen stehen mit einem Pachytrop in Verbindung, welcher erlaubt, die Spulen

1. alle nebeneinander,
2. zu zweien neben-, zu dreien hintereinander,
3. zu dreien neben-, zu zweien hintereinander,
4. alle hintereinander

zu verbinden.

---

[1]) Stöhrer, Pogg. Ann. Phys. Chem. 1844, **61**, p. 417. — Kittler, Elektrotechnik **2**, 1, p. 166.

Bei jeder Umdrehung der Armatur wechselt die Richtung der induzierten Ströme sechsmal. Ein Kommutator führt diese Wechselströme in gleichgerichtete Ströme über.

Die Beseitigung der Fehler der älteren Maschinen knüpft sich an die Namen Gramme, Hefner-Alteneck und W. Siemens[1]).

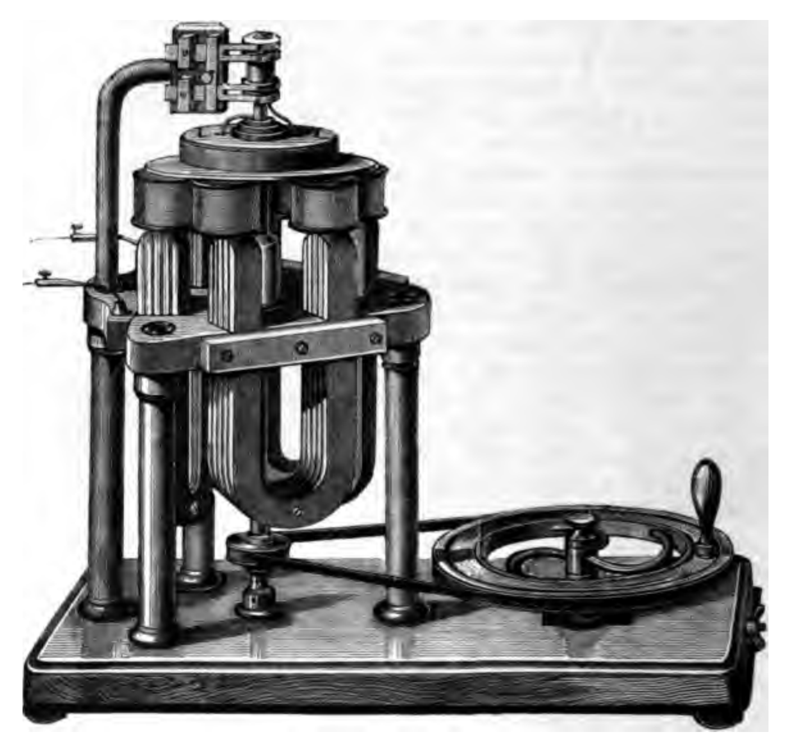


Fig. 35. Stöhrers verbesserte Maschine.

Schon 1850 hatte Siemens ein neues Element in die Magnetinduktionsmaschinen[2]) eingeführt, nämlich den Induktionscylinder von weichem Eisen (Fig. 36)[3]), der beiderseits tiefe, breite, fast bis an die Achsen reichende Nuten enthält, wie der untenstehende Querschnitt X zeigt, der mit zahlreichen, der Länge des Cylinders entlang ziehenden Kupferdrahtwindungen ausgefüllt ist. Dieser dünne Cylinder vertritt die Stelle der Induktionsspulen, kann aber wegen seiner geringen Dicke zwischen die Pole eines Magneten gebracht werden, und zwar sind so viele Hufeisenstahlmagnete hintereinander aufgestellt, dass die ganze Länge des Induktionscylinders von Polen umfasst ist. Wegen der grösseren Nähe des Induktionscylinders an den Polen und wegen seiner rascheren Drehbarkeit sind die in dem Drahte desselben

[1]) S. a. Stöhrers elektromagnet. Motor u. Induktor, Pogg. Ann. Phys. Chem. 69, p. 81.

[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 101, p. 271, Siemens & Halske, 1857.

[3]) Aus Reis, Lehrb. d. Physik. Leipzig 1885.

induzierten Ströme viel stärker als bei den älteren Maschinen; gleichzeitig werden auch die Unterbrechungszeiten viel kleiner.

Es war dadurch ein bedeutender Fortschritt auf dem Gebiete der elektrischen Maschinen gemacht worden, obwohl der Induktionsstrom kein ganz konstanter ist und sowohl Kommutator wie Stahlmagnete erforderlich sind.

Der Grossindustrie wurde die Siemenssche Erfindung 1867 durch die magnetelektrische Maschine von Wilde[1]) nutzbar gemacht. Dieselbe enthielt 2 bis 3 Induktionscylinder; der kleinste derselben rotierte mittelst einer Dampfmaschine zwischen den Polflächen eines langen Magazins von Hufeisenstahlmagneten und erzeugte so elektrische Ströme, die in einem dicken Drahte um zwei grosse parallele und durch eine dritte Platte verbundene schmiedeeiserne Platten gingen und diese so zu einem Elektromagnet machten; zwischen den Polschenkelenden desselben rotierte durch die Dampfmaschine ein zweiter Induktionscylinder, in dessen Draht dann die nutzbaren, viel stärkeren Induktionsströme entstanden.

Indessen hielten sich die Wildeschen Maschinen trotz der Vorzüge des Siemensschen Induktionscylinders in der Industrie nicht; der notwendige Kommutator erzeugte starke Funken, und die Stromkraft, die an diesen Funken nicht gänzlich neutralisiert werden konnte, verwandelte sich in den Spuldrähten in so bedeutende Wärme, dass die Drähte verdarben.

x

Fig. 36. Induktionscylinder.

1867 führte Siemens[2]) in die magnetelektrische Maschine das dynamoelektrische Prinzip ein, welches die Beseitigung der Stahlmagnete und eine fast grenzenlose Steigerung der Stromstärke ermöglichte. Dieses Prinzip beruht zunächst auf dem elektromagnetischen Residuum, der Erscheinung, dass in jedem einmal magnetisch gewesenen Eisen eine Spur von Magnetismus zurückbleibt, und dass die Erde Spuren von Magnetismus in jedem Eisen hervorruft. Dann aber und vornehmlich auf der gegenseitigen Multiplikation des Magnetismus und der Induktion.

Die Wildesche Maschine wird zur dynamoelektrischen, wenn man das aufgesetzte Magazin von Stahlmagneten mit seinem Cylinder wegnimmt und den Draht des unteren rotierenden Cylinders mit dem dicken Drahte der beiden Eisenplatten verbindet. Die Spuren von Magnetismus erzeugen in dem Drahte des Cylinders schwache Ströme, welche wegen der Verbindung dieses Drahtes mit dem genannten dicken Drahte um die zwei Eisenplatten fliessen, deren Magnetismus verstärken und sie so in einen Elektromagneten umwandeln. Hierdurch werden stärkere Ströme in dem Cylinderdraht induziert, die wieder den Elektromagneten umfliessen und denselben abermals verstärken.

In dieser Weise multiplizieren sich der Magnetismus der Platten und die Induktion in dem Cylinderdraht gegenseitig bis zu einer gewissen Stärke, die von der Grösse der Maschine abhängt.

---

[1]) Quarterly Journ. of Science Nr. 12.

[2]) Monatsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin, Januar 1867.

Indem Wilde[1]) die permanenten Magnete durch Elektromagnete ersetzte, erhielt seine Maschine die folgende Form[2]) (Fig. 37).

Die parallelen Magnetschenkel sind am Umfange zweier vertikaler Ständer angeordnet; den hierdurch gebildeten magnetischen Feldern entgegengesetzter Polarität entsprechen ebenso viele Armaturspulen, die an einer centralen Scheibe kranzförmig angebracht sind.

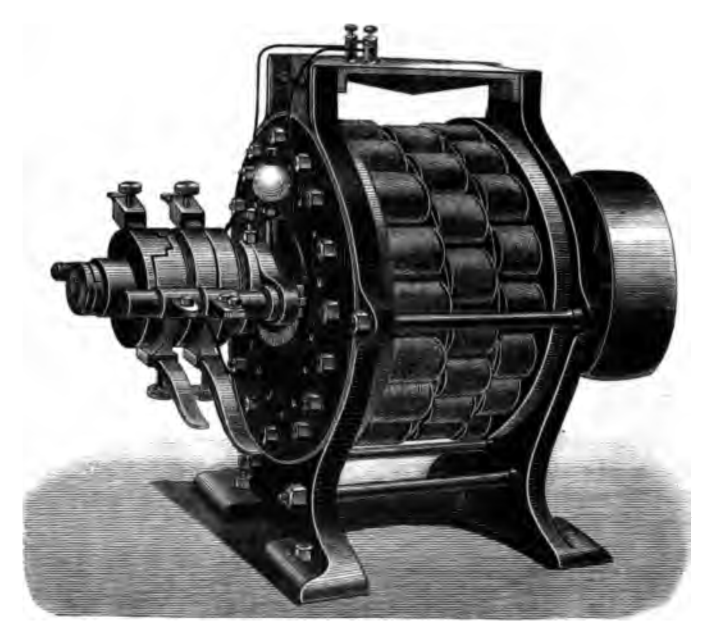


Fig. 37. Maschine von Wilde.

Ein Teil der in der Maschine durch den remanenten Magnetismus induzierten Wechselströme wird durch einen Kommutator gleichgerichtet und nach dem dynamoelektrischen Prinzipe zur Erregung der Feldmagnete verwendet. Für diesen Zweck genügen einige Armaturspulen; der in den übrigen Spulen induzierte Strom gelangt im äusseren Stromkreise zur Verwendung.

Die Feldmagnete können auch derart erregt werden, dass man jede Spule aus zwei Windungslagen herstellt, deren eine den Strom zum Kommutator bezw. in die Feldmagnete entsendet, während die andere den Strom für den äusseren Stromkreis liefert.

Endlich kann man auch die centrale Armaturscheibe mit einem Doppelkranze von Spulen versehen und die eine Serie zur Erregung der Elektromagnete, die andere für den äusseren Stromkreis benutzen.

So stellte die Maschine wohl eine grosse Vervollkommnung dar, doch erwies sie sich für kontinuierlichen Betrieb nicht brauchbar wegen des Eisens in den Armaturspulen, welches sich infolge der sehr rasch aufeinander folgenden Wechsel in der Polarität der Felder stark erhitzte.

---

[1]) Dredge, Electric Illum. 1. p. 142 ff.

[2]) Aus Kittler, Hdb. d. Elektrot. 1890, 2, 1, p. 28.

In vollkommener Weise wird das Siemenssche Prinzip in der Grammeschen Ring- und Hefners Trommelmaschine zur Geltung gebracht, die beide Ströme von unveränderlicher Richtung hervorbringen.

Grammes Ringmaschine wurde 1871 erfunden. Sie enthält statt des rotierenden Cylinders als Hauptelement einen zwischen den unteren Enden eines hufeisenförmigen Lamellenstahlmagneten rotierenden Spulenring, welcher schon 1864 von Pacinotti angewendet[1]), von Gramme[2]) selbständig neu erfunden war.

Es ist ein Ring von weichem Eisen, der in seiner ganzen Ausdehnung mit einer Kupferdrahtwickelung umgeben ist, die in sich geschlossen ist. Wird in die Wickelung an die eine Seite ein Strom geleitet und fliesst derselbe an der entgegengesetzten Seite ab, so bieten sich zwei Wege für den Strom; auf der einen Hälfte des Ringes fliesst der Strom in den Windungen nach rechts herum, auf der anderen Hälfte nach links. Es ergiebt sich dann, dass jede Hälfte wie ein Magnet wirkt, der einen Südpol an der Eintrittsstelle und einen Nordpol an der Austrittsstelle des Stromes besitzt. Mithin besitzt der obere Teil des Ringes einen doppelten Nordpol, der untere einen doppelten Südpol. Die Lage dieser Pole ist veränderlich; es erfolgt eine Verschiebung um den Ring herum zu anderen Punkten hin, sobald die Verbindungsstellen zwischen der Ringwickelung und dem Stromkreise verschoben werden.

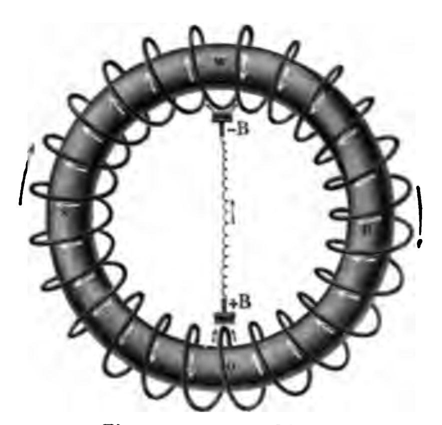


Fig. 38. Grammes Ring.

Die Art der Wickelung ist aus der Fig. 38[3]) ersichtlich; alle Strahlstücke sind durch eine nicht leitende Masse voneinander und von der Achse isoliert und zu einem kompakten Ganzen verbunden. Die zur Achse parallelen Teile bilden einen Hohlcylinder um dieselbe, auf welchem oben und unten zwei wagerechte, aus Metalldrähten lose zusammengesetzte Besen oder Bürsten schleifen, die links und rechts mit Messingständern verschraubt sind, an denen sich Klemmschrauben zur Aufnahme der die Ströme fortführenden Leitungsdrähte befinden. Die in den Spulen erregten Ströme werden von den Strahlstücken aufgenommen und durch die Besen an die Klemmschrauben abgeführt.

Die Leistung der Maschine (Fig. 39) ergiebt sich durch folgende Ueberlegung: Die Stelle des Eisenringes, welche an dem Nordpole des Hufeisen-Lamellenmagneten vorbeigeht, erhält offenbar durch magnetische Influenz einen Südpol und die gegenüberstehende Stelle einen Nordpol. Obwohl nun jeden Augenblick zwei andere Stellen des Ringkerns diesen Nord- und Südpol bilden, so bleiben doch diese beiden Pole immer an derselben Stelle der Maschine, nämlich an den äussersten Stellen links

[1]) Nuovo Cimento **19**, p. 378, 165; cf. Compt. rend. **73**, p. 543.
[2]) Compt. rend. **72**, p. 175 und Specif. of Patent 1668 von 1870.
[3]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

und rechts des Ringes zunächst den Polen des Magneten. Die Wirkung ist demnach dieselbe, als ob der Ringkern still stände und seine Spulenhülle fortwährend um ihn fortkreisen würde. Da der Ring links und rechts Pole, also oben und unten Indifferenzzonen hat, so ist er eigentlich ein ringförmiger Doppelmagnet.

Geht nun die Spule über einen der Doppelpole hin, so entfernt sie sich von allen Elementarströmen des einen Magneten, wodurch in derselben ein Strom von gleicher Richtung induziert wird; gleichzeitig nähert sie sich aber auch ebenso vielen aber entgegengesetzt gerichteten Elementarströmen des anderen Magneten, wodurch in ihr ein Strom von entgegengesetzter Richtung dieser entgegengesetzt gerichteten Ströme, also ein Strom von derselben Richtung induziert wird; durch den Doppelpol sind also die Induktionsströme verstärkt.

Geht nun die Spule über den Doppelpol hinaus auf den zweiten Magneten, so bleibt die Stromrichtung ungeändert, die Intensität aber nimmt ab; denn wir entfernen uns dann immer noch von allen Elementarströmen des ersten Magneten, der gleich gerichtete Entfernungsstrom bleibt, wird aber schwächer, weil der Abstand der Spule von demselben wächst. Wir nähern uns auch noch immer den meisten Elementarströmen des zweiten Magneten, so dass auch der zweimal entgegengesetzt und darum gleichgerichtete Näherungsstrom desselben erhalten bleibt.

Die Schwächung nimmt zu, je näher wir der Indifferenzzone des zweiten Magneten kommen, in derselben entsteht kein Strom, aber es findet Stromwechsel statt; denn sowie die Spule über jene Zone hinaus ist, entfernt sie sich von mehr Elementarströmen des zweiten Magneten, als sie sich solchen nähert; es entsteht daher in ihr ein Induktionsstrom von derselben Richtung wie die der Elementarströme des zweiten Magneten, also ein Induktionsstrom von entgegengesetzter Richtung wie bisher, der fortgesetzt zunimmt, bis er bei dem zweiten Doppelpole seine grösste Stärke erreicht.

So erzeugen also alle Spulen der rechten Hälfte des Ringes unaufhörlich gleichgerichtete Ströme, die, weil sie dem rechten Besen am nächsten sind, alle durch diesen abfliessen; und alle Spulen der linken Hälfte erzeugen fortwährend Ströme entgegengesetzter Richtung, welche durch den linken Besen abgeführt werden. Ununterbrochen ist der Strom der Grammeschen Maschine, weil wegen der grossen Anzahl der Spulen über die beiden Doppelpole unaufhörlich Spulen rotieren, so dass kein Moment eintritt, wo keine Spule über einen Pol geht.

Fig. 39 [1]) zeigt eine Grammesche Maschine für Handbetrieb.

Fig. 40 [2]) zeigt eine Grammesche Wechselstrommaschine. Der Ring A von weichem Eisen ist von den Drahtspulen a, b, c, d umgeben, und zwar sind die Drähte so um den Eisenring gelegt, dass auf ein Achtel des Umfanges die Windungen in gleichem Sinne verlaufen, und dass die aneinander grenzenden Achtel des Ringumfanges abwechselnd nach rechts oder links umwickelt sind. Die feststehende Armatur wird vom Gestell der Maschine getragen, während das Magnetrad innerhalb derselben rotiert. Die 8 Feldmagnete D sind mittelst

---

[1]) Aus Reis, Lehrb. d. Physik. Leipzig 1885.

[2]) Kittler, Elektrotechnik, p. 194.

zweier gusseiserner Kränze und einer achtseitigen gusseisernen Nabe G radial auf einer horizontalen Stahlachse befestigt, welche im Centrum der kreisförmigen Seitenständer B gelagert ist. Die Elektromagnete sind abwechselnd nach rechts und links mit Kupferdraht F umwickelt, so dass, wenn man dieselben mit den Ziffern 1 bis 8 bezeichnet, die geraden Nummern die positiven Pole, die ungeraden Nummern die negativen Pole nach der Peripherie kehren, sobald ein elektrischer Strom durch die Drahtwindungen fliesst. Die dem Ringe zugekehrten



Fig. 39. Grammesche Maschine für Handbetrieb.

Polflächen E sind nach aussen kräftig abgerundet und nach beiden Seiten mit stark verlängerten Armaturen E versehen, welche nur einen kleinen Zwischenraum zwischen sich lassen.

Man erregt die Feldmagnete durch eine kleine Grammesche Gleichstrommaschine, deren Strom durch zwei, auf voneinander isolierten Schleifrollen aufliegende Drahtbürsten den Drahtwindungen zugeführt wird.

Jedem Magnetpole entsprechen 4 Armaturspulen a, b, c, d, so dass im ganzen 32 Spulen vorhanden sind; da die Pole in jedem Augenblicke zu jeder der mit gleichen Buchstaben bezeichneten Drahtrollen eine und dieselbe Lage haben, so ist auch die Induktionswirkung in jeder dieser Rollen z. B. a gleich gross; gleich gross ist sie auch im gleichen Momente in allen Spulen b, aber von der Wirkung in a verschieden. Dasselbe gilt von c und d. Verbindet man daher die je 8 Rollen a, b, c, d hintereinander, so kann man aus der Maschine vier einzelne Ströme ableiten. Es lassen sich aber auch aus der Armatur 8, 16 oder 32 einzelne Ströme entnehmen, zu welchem Zwecke die Enden der Drahtspulen nach Klemmschrauben geführt sind, welche die verschiedenen Kombinationen leicht herstellen lassen.

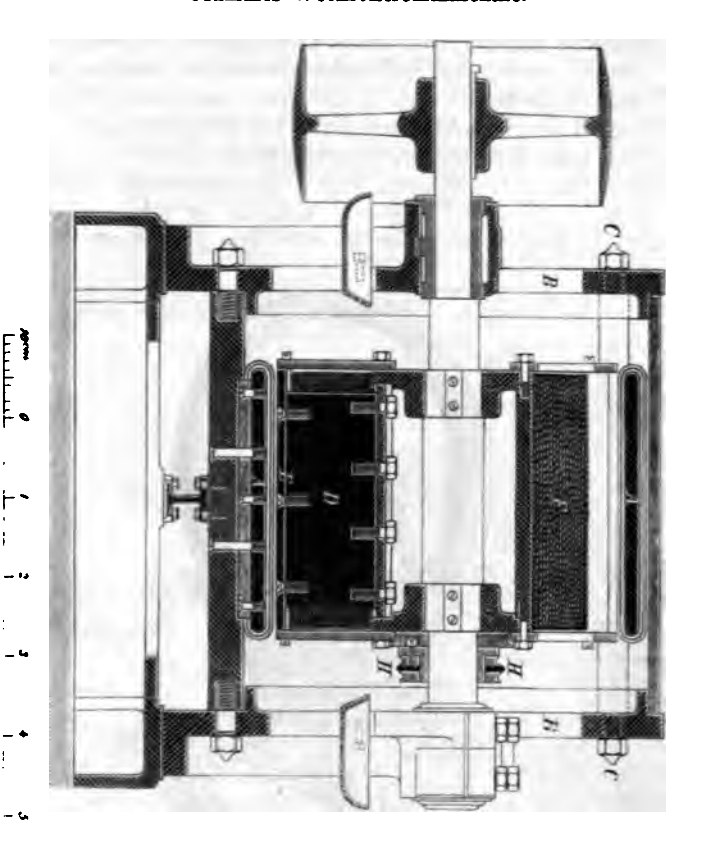


Fig. 10. Grammes Wechselstrommaschine.

Alle Ringmaschinen haben den Nachteil, dass nur die Aussenseiten der Spulen im magnetischen Felde rotieren, während die übrigen Seiten

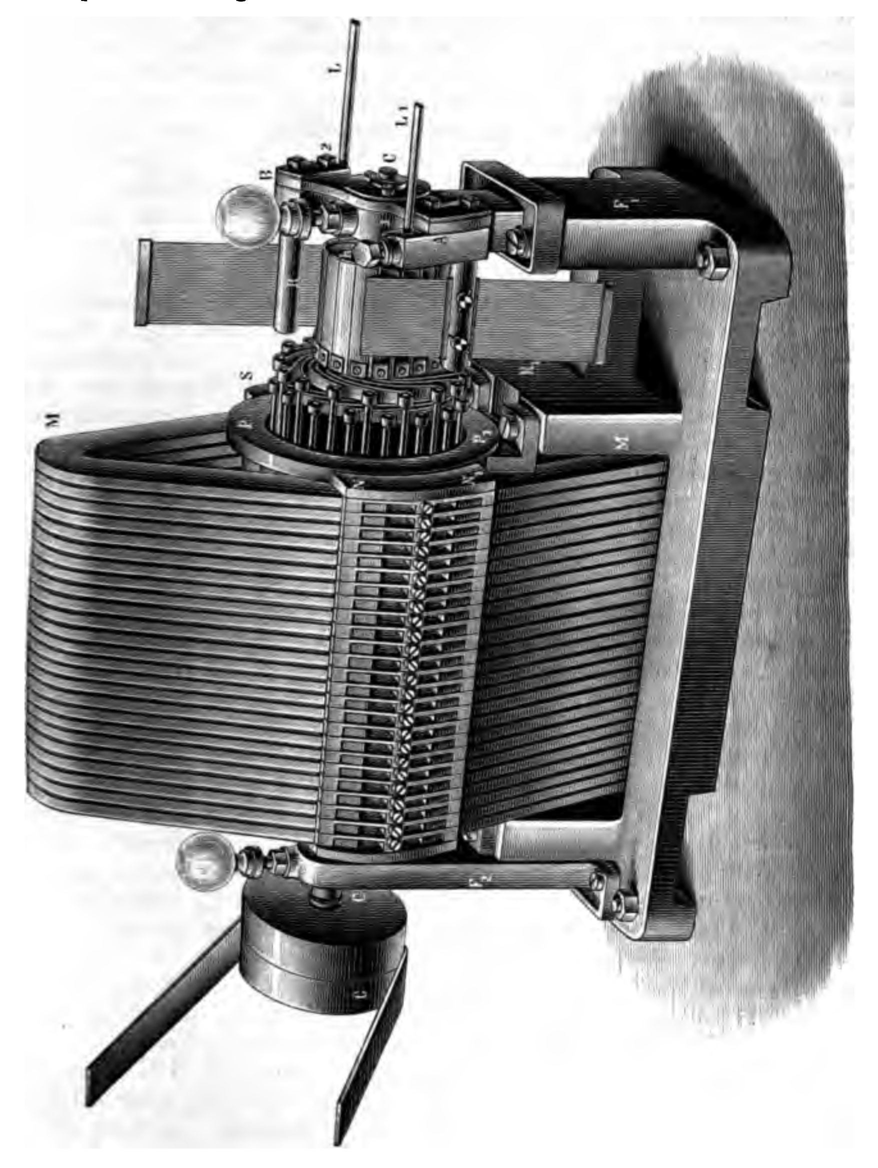


Fig. 41. Trommelmaschine von Hefner-Alteneck.

wirkungslos sind, aber die Strombahn verlängern und so den Leitungswiderstand, der in der Erhitzung der Drähte zum Ausdruck kommt, vergrössern.

Dieser Uebelstand findet sich in viel geringerem Masse in der Trommelmaschine von Hefner-Alteneck[1]). Dieselbe (Fig. 41)[2]) besteht aus einem hohlen Cylinder, der Trommel, der mit einer eisernen

---

[1]) Elektrot. Zeitschr. 1881. p. 162.
[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik III. Braunschweig 1888—90.

Achse versehen ist. Auf dem Mantel sind seiner Länge nach Induktionsdrähte gezogen, wodurch der Nachteil beseitigt wird, dass die Spuldrähte nur in einem kleinen Teil ihrer Länge Induktion erfahren. Die Achse ist ein aus schmiedeeisernen Tafeln zusammengesetzter Hohlcylinder, der von der Trommel konzentrisch umgeben ist und zwar so nahe, dass die Trommel fast den Mantel dieses Kernes bildet. An jeder Stelle der ganzen Trommellänge befindet sich links und rechts je ein Hufeisen, die ihre Schenkelenden gegeneinander wenden; diese sind ihrerseits oben und unten durch bogenförmige Eisenstücke miteinander verbunden. Alle Schenkel der Hufeisen sind von einem einzigen Drahte umwunden, der mit dem Trommeldrahte in Verbindung steht.

Wenn daher durch Spuren von Magnetismus des Eisenkerns in dem Trommeldrahte elektrische Ströme induziert werden, so fliessen dieselben auch um die Hufeisenschenkel und wandeln diese in Elektromagnete um; diese verstärken durch Influenz den Magnetismus des Eisenkerns, wodurch wieder die Induktionsströme im Trommeldrahte intensiver werden, so dass nach dem dynamoelektrischen Prinzip die Elektromagnete und der Eisenkern immer stärker magnetisch, und die Induktionsströme in den Drähten immer intensiver werden.

Die Bewickelung der Elektromagnete ist so eingerichtet, dass die oberen Schenkelenden der Hufeisen Nordpole, die unteren Südpole enthalten; da nun die Eisenbogen immer gleichnamige Pole verbinden, so sind die oberen Bogen überall besonders stark nordmagnetisch und die unteren ebenso stark südmagnetisch, und durch Influenz wird in den benachbarten weiten Oberflächenteilen des Kerns ebenfalls starker Magnetismus erregt.

Die Längswickelung der Trommel und ihre und ihrer Drähte nahe Umschliessung durch grosse Magnetpolflächen auf ihrer ganzen Länge sind die Ursachen für die grosse Wirkung der Maschine.

Fig. 42[1]) zeigt, teilweise im Schnitt, teilweise in Ansicht die 1881 konstruierte Gleichstrommaschine von Hefner-Alteneck[2]). Dieselbe enthält in den Armaturspulen kein Eisen, so dass in der ganzen Maschine kein magnetischer Polwechsel eintreten kann, weshalb auch keine als Wärme auftretenden Kraftverluste eintreten können. Von der Wildeschen Maschine, der sie äusserlich ähnelt, und der Wechselstrommaschine von Siemens & Halske (s. u.), aus der sie hervorgegangen ist, unterscheidet sie sich noch dadurch, dass die Zahl der rotierenden Spulen der Zahl der magnetischen Felder nicht gleich ist.

Auf der Grundplatte sind zwei eiserne Ständer AA, BB befestigt; jeder derselben trägt an seiner inneren, dem gegenüber liegenden Ständer zugekehrten Seite eine gerade Anzahl Elektromagnete CC bezw. DD, deren einander zugewendete Polenden in passend geformte Verbreiterungen aa auslaufen. Die Polarität dieser Elektromagnete ist so gewählt, dass jeder einzelne die entgegengesetzte Polarität sowohl von dem ihm zugekehrten gegenüber liegenden, als auch von den beiden in der gleichen Ebene rechts und links von ihm befindlichen Polflächen besitzt. Es entstehen bei dieser Anordnung zwischen den Polflächen

[1]) Aus Kittler, Elektrotechnik.
[2]) Elektrot. Zeitschr. 1881, p. 163.

der sich paarweise gegenüber stehenden Elektromagnete magnetische Felder, deren jedes die entgegengesetzte Polarität der beiden ihm zunächst liegenden Felder besitzt.

Durch diese magnetischen Felder bewegen sich flache, auf Holzkerne gewickelte Spulen e, welche vermittelst der Nabe cc im Kreise herum mit der Rotationsachse so verbunden sind, dass sie in einer zu derselben senkrechten Ebene liegen und den Raum zwischen den magnetischen Feldern möglichst ausnutzen. Da mit Rücksicht auf die verschiedene Zahl von Spulen und Feldern die letzteren in anderem

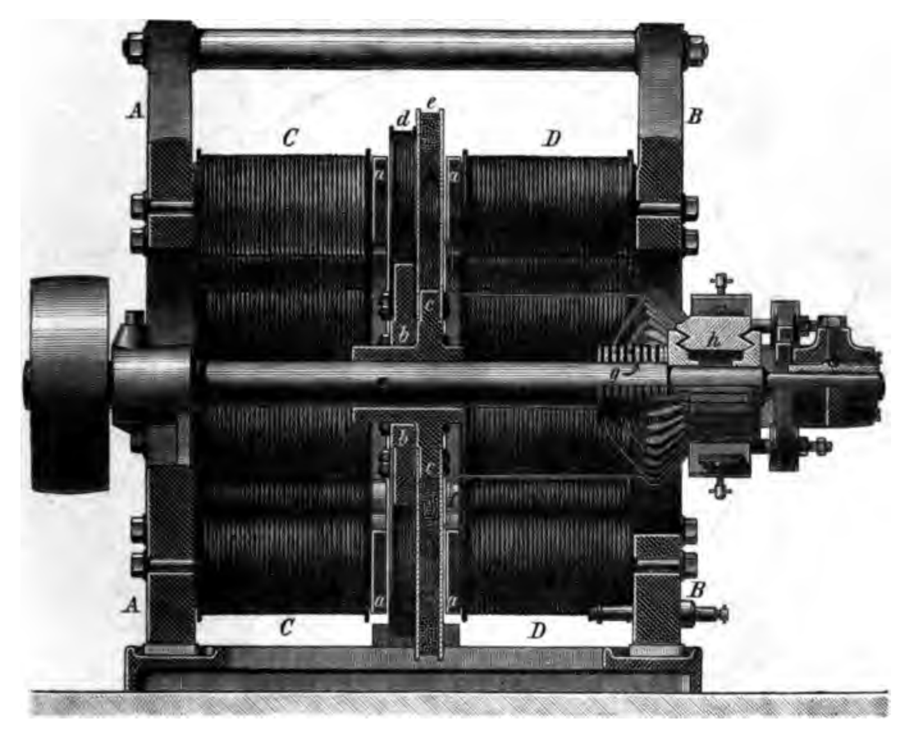
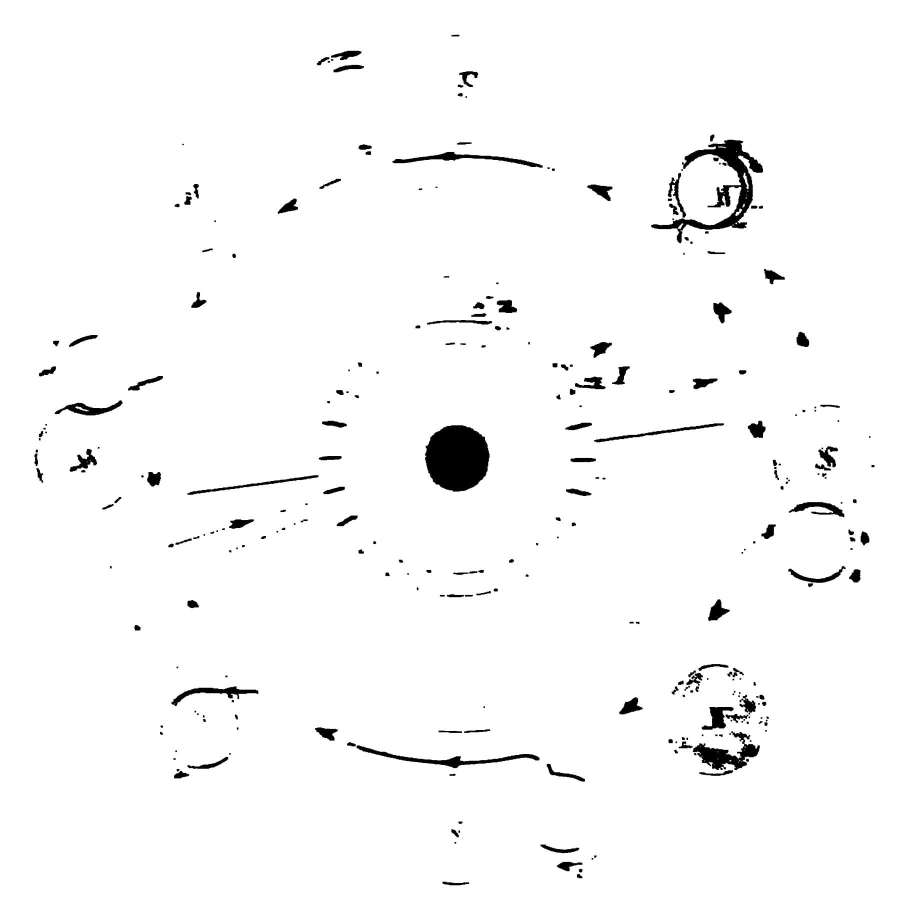


Fig. 42. Gleichstrommaschine von Hefner-Alteneck.

Abstande stehen als die rotierenden Spulen, so kommen von diesen immer nur zwei einander diametral gegenüber liegende gleichzeitig gänzlich in die betreffenden magnetischen Felder zu liegen, während sich zur selben Zeit die übrigen Spulen noch in einem grösseren oder kleineren Abstande von den ihnen gerade benachbarten magnetischen Feldern befinden. Die induzierten Stromimpulse werden also bei der Drehung der Armatur in den verschiedenen Spulen nicht gleichzeitig ihre grösste Stärke erreichen, sondern in aufeinander folgenden Spulen in nacheinander folgenden Zeiten. Es handelt sich nun darum, alle diese Stromimpulse verschiedener Stärke zu einem kontinuierlich verlaufenden Strome zu sammeln und zwar so, dass nie eine Gegeneinanderwirkung und Aufhebung einzelner Stromimpulse stattfindet.



Achse schneidende Gerade in zwei Hälften zerlegen kann, die in entgegengesetztem Sinne vom Strome durchflossen werden, während in jeder Hälfte die Stromimpulse sich addieren. In der Figur trifft diese Halbierungslinie zwischen die Spulen bc und ef.

Auf der Achse der Maschine ist der Kommutator aus 24 untereinander und von der Achse isolierten Segmenten angebracht, welche in 6 Gruppen so angeordnet sind, dass jede Gruppe 4 Lamellen (1, 1, 1, 1; 2, 2, 2, 2 etc.) enthält, die um je 5 dazwischen liegende, anderen Gruppen angehörende Segmente voneinander entfernt sind. Die Verbindung der zu einer Gruppe zählenden 4 Segmente geschieht mittelst

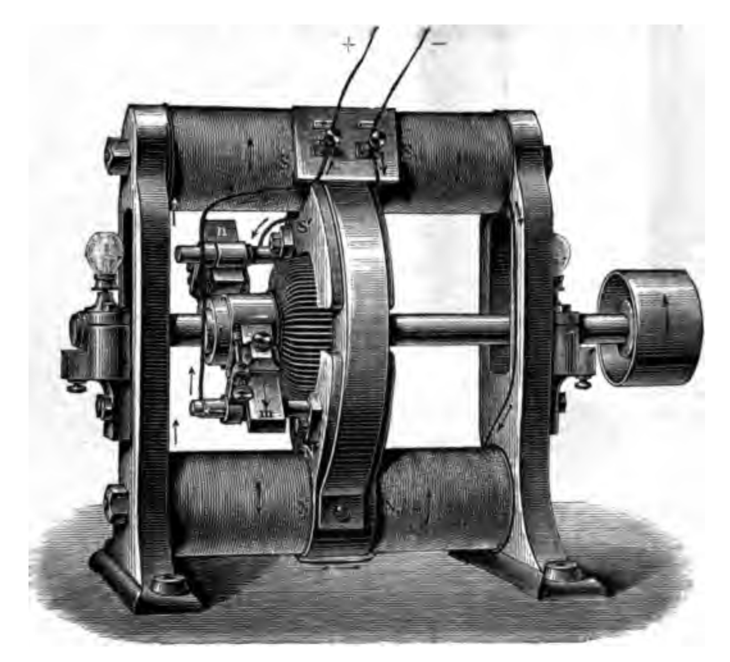


Fig. 44. Schuckerts Flachringmaschine.

der isoliert auf der Achse aufliegenden Ringe g, die mit den gleichen Ziffern 1—6 bezeichnet sind, wie die zur entsprechenden Gruppe gehörigen Lamellen. Ring 1 ist demnach mit 4 Segmenten 1 . . . . ., Ring 6 mit den 4 Segmenten 6 verbunden; endlich ist jeder der 6 Ringe an je einen der 6 Verbindungsdrähte zweier benachbarten Spulen angeschlossen, so dass jeder Verbindungsstelle 4 Lamellen des Kommutators entsprechen.

Lässt man z. B. auf den Segmenten 6 und 3 die beiden mit dem äusseren Stromkreise in Verbindung stehenden Bürsten I und II schleifen, so kann man den Verlauf des Stromes leicht verfolgen: von der Bürste II in den Ring 3 und nun teils über b, a, f, teils über c, d, e nach 6, Bürste I und durch den äusseren Stromkreis nach Bürste II zurück.

In derselben Weise findet man für jede andere Stellung der rotierenden Teile, dass die erwähnte Halbierungslinie durch die beiden

Punkte des inneren Schliessungskreises geht, welche mit den Kommutatorteilen, auf denen im gleichen Momente die betreffenden Schleiffedern stehen, in Verbindung sind.

Als Modifikation der Grammeschen Maschine ist die „Flachringmaschine" anzusehen. Denkt man sich den Grammeschen Ring in der Richtung der Achse zusammengedrückt und den breiten Seitenflächen Magnetpole gegenübergestellt, so erhält man den Flachring, der in der Schuckertschen Maschine ausgebildet ist, von der Fig. 44 [1]) ein Bild giebt.

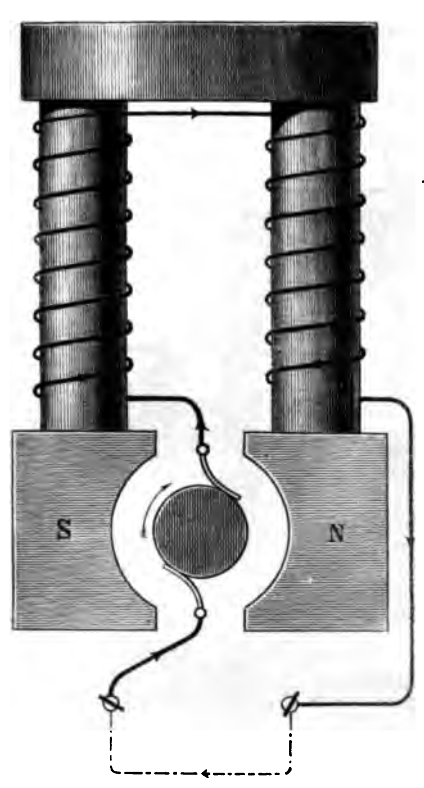


Fig. 45. Schaltung der Hauptstrommaschine.

Alle elektrischen Maschinen kann man nun einteilen nach der Einrichtung des Ankers (des Induktors, der Armatur), d. h. der in einem magnetischen Felde, also zwischen den Polen eines Magneten, bewegten, geschlossenen Drahtwickelung, in welcher die Ströme induziert werden, in Ringmaschinen, Trommelmaschinen und Spulmaschinen, je nachdem ihnen die Grammesche, bezw. Schuckertsche oder Hefner-Alteneckscho Konstruktion zu Grunde liegen oder Spulen — mit oder ohne Eisenkern — im magnetischen Felde rotieren.

Benutzt man zur Einteilung den induzierenden Magneten, so unterscheidet man magnetelektrische und dynamoelektrische (Dynamo-)Maschinen; erstere haben Stahlmagnete, letztere Elektromagnete.

Die Dynamos teilt man zunächst in zwei grosse Gruppen: in Gleichstrommaschinen, die für elektrochemische Zwecke fast allein in Betracht kommen — und Wechselstrommaschinen. Bei den ersteren haben je zwei aufeinander folgende, im Anker auftretende Stromimpulse die gleiche, bei letzteren entgegengesetzte Richtung.

Bezüglich der Wickelung unterscheidet man Hauptstrom-, Nebenstrom- und Compoundmaschinen.

Bei den Hauptstrommaschinen geht der im Anker produzierte Strom zunächst um die Elektromagnete, dann durch den äusseren Stromkreis und zurück zum Anker. (Fig. 45.)

Bei den Nebenschlussmaschinen wird der im Anker auftretende Strom geteilt: der kleinere Teil läuft um die Elektromagnete, der grössere durch den äusseren Stromkreis. (Fig. 46.) Dieselben werden

[1]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

vorzugsweise für Glühlicht, sowie für elektrochemische Arbeiten angewendet, da bei ihnen eine Stromumkehr im äusseren Stromkreise infolge von Polarisation verhütet wird.

Durch eine kombinierte Bewickelung (Fig. 47) der Elektromagnete kann man eine von den Aenderungen des äusseren Widerstandes fast unabhängige Potentialdifferenz zwischen den Klemmen der Maschine,

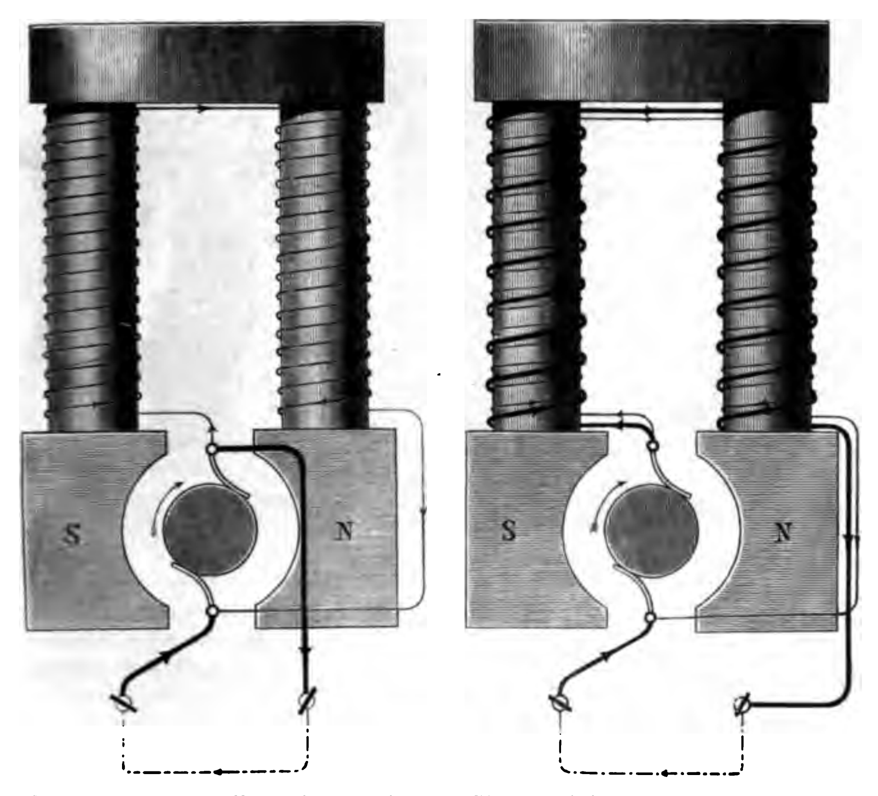


Fig. 46. Schaltung der Nebenschlussmaschine. Fig. 47. Schaltung der Compoundmaschine.

welche als Klemmspannung bezeichnet wird, erzielen. Solche Maschinen heissen Compoundmaschinen.

Ein Nebenschlussdynamo für chemische Arbeiten, welcher die Entnahme von Strömen verschiedenster Stärke und Spannung gestattet, wird von der Firma Max Schorch & Co. in Rheydt hergestellt [1]). Bei demselben (Fig. 48) ist der Anker mit zwei getrennten Windungen versehen, von welchen jede nach einem besonderen Kollektor geführt ist. Die Bürsten stehen durch Leitungskabel mit einem Serienschalter in Verbindung. Letzterer gestattet die Benutzung einer einzelnen Wickelung und ermöglicht deren Parallel- oder Hintereinanderschaltung. Es lässt sich dadurch einmal die Stromstärke, zweitens die Stromspannung vergrössern.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 16.

Wie der Anker, so sind auch die Magnete mit zwei Sonderwickelungen bedacht, welche, ebenfalls unter Vermittelung eines Serienschalters, einzeln, parallel oder hintereinander geschaltet werden können. Selbstverständlich wird dadurch die Intensität des magnetischen Feldes ent-

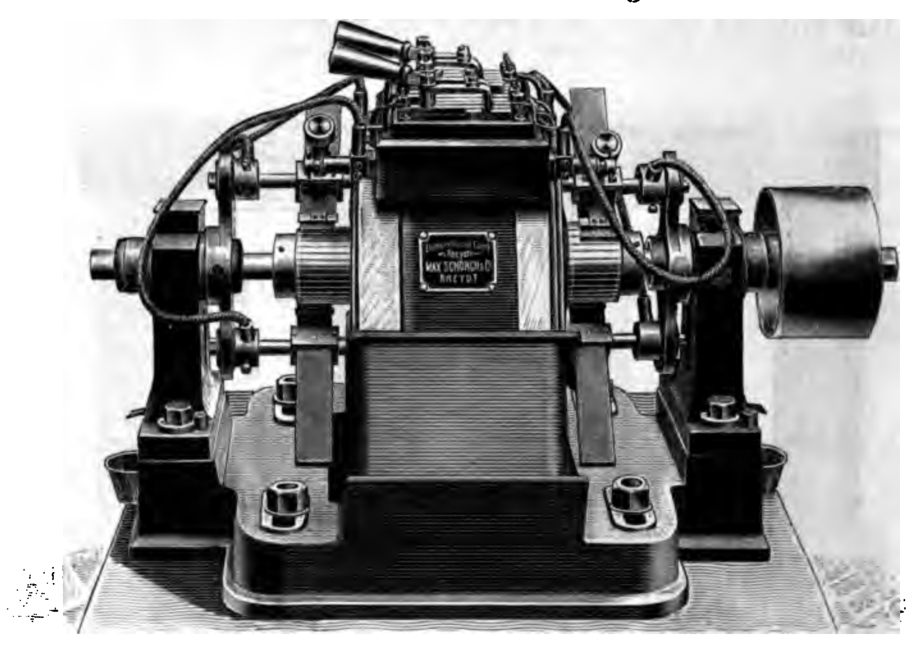


Fig. 48. Nebenschlussdynamo von Schorch & Co. in Rheydt.

sprechend beeinflusst, so dass durch Kombination der verschiedenen Schaltungen die verschiedenartigsten Ströme erhalten werden können.

Natürlich kann in die Leitung noch der gewöhnliche Nebenschlussregulierwiderstand eingeschaltet werden.

Umwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom nach Pollak[1].

Pollak ist durch folgende Ueberlegung zur Konstruktion eines „Gleichrichters“ gelangt. Ein Gleichstromdynamo erzeugt eigentlich Wechselströme, die durch den Kollektor als in einer Richtung fliessender Strom den Bürsten abgegeben wird. Nimmt man der Einfachheit halber einen Dynamo mit H-Armatur und einer Spule und verbindet die beiden Drahtenden mit zwei Schleifringen, so erhält man einen Wechselstrom. Würde man nun die Achse der Dynamomaschine sehr lang machen, die zwei Schleifringe mittelst zweier feststehender Drähte mit zwei anderen, die am Ende der Achse angebracht sind, verbinden und diese wieder mit dem Kommutator resp. Kollektor, so würde man, da sich derselbe mit der Armatur zugleich bewegt, an den Bürsten einen in einer Richtung fliessenden Strom erhalten.

---

[1] Nach einem Vortrage von Pollak auf der zweiten Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Frankfurt a. M. 1895. Zeitschr. für Elektrochemie 2, p. 133.

Dasselbe wird auch eintreten, wenn man die Achse durchschneidet, aber dafür sorgt, dass sich der Kommutator mit der Armatur genau gleich, also synchronisch bewegt; man braucht dann nur die Maschine durch zwei feststehende Drähte mit dem Kommutator zu verbinden, um den Wechselstrom als gleichgerichteten Strom zu erhalten, dessen Impulse der Breite der Kommutatorlamellen entsprechend lang würden.

Der aus dieser Ueberlegung hervorgegangene Gleichrichter besteht aus einem kleinen synchronen Wechselstrommotor, auf dessen verlängerter Achse sich ein Kommutator befindet. Dieser besteht aus zwei Schleifringen, mit denen die durch grosse Zwischenräume getrennten Lamellen abwechselnd verbunden sind, indem sie zugleich von der Achse und voneinander isoliert sind. Zur Zuführung des Wechselstroms dienen Bürsten, die sich an die Schleifringe anlegen, wogegen zur Abnahme des gleichgerichteten Stromes vier Bürstenreihen vorgesehen sind. Die Bürsten sind um die Achse drehbar angeordnet; es können entweder alle zugleich oder je zwei Reihen verschoben werden; je zwei Reihen sind elektrisch zusammen verbunden und zwar die erste mit der dritten und die zweite mit der vierten.

Der Wechselstrommotor, der nur den Kommutator in Drehung zu erhalten und die Reibung zu überwinden hat, ist verhältnismässig sehr klein; in Gang gesetzt und eingeschaltet, bewegt sich der Motor samt dem Kommutator synchron.

Leitet man nun einen Wechselstrom dem bewegten Kommutator zu, so bekommt man einen unterbrochenen pulsierenden Strom, dessen Abschnitte entsprechend der Lamellenbreite oder genauer der Zeitdauer des Kontaktes zwischen Bürsten und Lamellen lang werden. Die Zeitdauer des Kontaktes und damit die Länge der Stromimpulse kann durch das Verstellen der Bürsten vom gewöhnlichen pulsierenden Strome bis zu sehr kurzen Abschnitten reguliert werden.

Dieser Strom dient zur Elektrolyse wie zum Formieren und Laden von Accumulatoren; zur letzteren Verwendung kann man nur bestimmte Abschnitte von dem pulsierenden Strome verwenden und muss die Bürsten so einstellen, dass der Kontakt immer in den Momenten aufgehoben wird, wenn der in die Accumulatoren fliessende Strom auf 0 gesunken ist, weil sonst Accumulatorenstrom in den Transformator zurückfliessen würde. Diese Stellung ist leicht daraus zu erkennen, dass die Funkenbildung beinahe ganz verschwindet.

Die richtige Stellung für das Einschalten zeigt das mit den Klemmen der Batterie verbundene Voltmeter an; es giebt dann nämlich den grössten Ausschlag.

Der Nutzeffekt des Gleichrichters ist ca. 96%.

Verwandlung von Wechselströmen in Gleichströme ohne Anwendung eines Kommutators nach Tesla [1]).

Die Methode besteht in der Erzeugung von Gleichströmen aus Wechselströmen oder in der Gleichrichtung der Wellen eines Wechsel-

[1]) Nicola Teslas Untersuchungen über Mehrphasenströme und über Wechselströme hoher Spannung und Frequenz; zusammengestellt von Th. C. Martin; deutsch von Maser. W. Knapp, Halle a. S. 1895, p. 419.

stromes in der Weise, dass gleichgerichtete oder wesentlich gleichgerichtete Ströme entstehen, dadurch, dass in den Zweigen eines eine Wechselstromquelle enthaltenden Stromkreises entweder dauernd oder periodisch, durch elektrische, elektromagnetische oder magnetische Hilfsmittel Energieäusserungen oder, wie man sie nennen könnte, aktive Widerstände von entgegengesetzter elektrischer Natur entwickelt oder erzeugt werden, wobei die Ströme oder Stromwellen von entgegengesetztem Vorzeichen durch verschiedene Stromkreise geleitet werden, indem diejenigen des einen Zeichens über den einen Zweig und diejenigen des entgegengesetzten Zeichens über den anderen Zweig gehen.

Es sei hier nur der Fall eines in zwei Zweige geteilten Stromkreises betrachtet, da jede weitere Unterteilung nur eine Erweiterung des allgemeinen Prinzips ist.

Tesla teilt einen beliebigen von einem Wechselstrome durchflossenen Stromkreis an irgend einem Punkte in zwei Zweige und schaltet in einen derselben irgend einen Apparat ein, durch welchen für die Wellen oder Stromimpulse des einen Zeichens eine elektromotorische Gegenkraft erzeugt wird; ebenso erhält der andere Zweig einen ähnlichen Apparat, welcher den Wellen des entgegengesetzten Zeichens entgegenwirkt. Geeignet dazu sind alle primären Batterien, Accumulatoren oder Gleichstromdynamos.

Die den Hauptstrom bildenden Wellen oder Stromstösse entgegengesetzter Richtung haben ein natürliches Bestreben, sich zwischen den beiden Zweigen zu teilen; doch wegen der entgegengesetzten elektrischen Beschaffenheit oder Wirkung der beiden Zweige wird der eine einem Strome von bestimmter Richtung einen leichten Durchgang darbieten, während der andere dem Durchgange desselben Stromes einen verhältnismässig hohen Widerstand entgegensetzt. Das Resultat ist, dass die Stromwellen des einen Zeichens teilweise oder ganz über den einen Zweig, die des entgegengesetzten Zeichens aber über den anderen Zweig gehen.

Man kann auf diese Weise aus einem Wechselstrome zwei oder mehr Gleichströme erhalten.

Fig. 49 [1]) stellt eine Methode zur Gleichrichtung der Wechselströme mit Hilfe von Vorrichtungen rein elektrischer Natur dar. A ist ein Wechselstromerzeuger und B B der von ihm ausgehende Haupt- oder Linienkreisstrom. An irgend einer gegebenen Stelle dieses Stromkreises, an welcher man Gleichstrom haben möchte, ist der Stromkreis B in die beiden Zweige C und D geteilt. In jedem dieser Zweige ist ein Stromerzeuger eingeschaltet, der, wie wir annehmen wollen, Gleichströme erzeugt. Die Richtung des so erzeugten Stromes ist in dem einen Zweige entgegengesetzt derjenigen des Stromes in dem anderen Zweige oder, wenn man sich denkt, dass die beiden Zweige einen geschlossenen Stromkreis bilden, so sind die Generatoren E und F in ihm hintereinander geschaltet, indem ein Generator in jedem Teil oder jeder Hälfte des Stromkreises liegt. Die elektromotorische Kraft der Stromquellen E und F kann ebenso gross oder grösser oder kleiner als die elektromotorischen Kräfte in den Zweigen C und D oder zwischen den Punkten X und Y des Stromkreises B B sein.

---

[1]) [illegible] p. 420

Sind die elektromotorischen Kräfte gleich, so werden die Stromwellen des einen Vorzeichens in dem einen Zweige aufgehoben und in dem anderen verstärkt, in solchem Masse, dass sämtliche Wellen des einen Zeichens über den einen Zweig, und sämtliche des entgegengesetzten Zeichens über den anderen Zweig gehen.

Ist die elektromotorische Kraft der Quellen E und F kleiner als die zwischen X und Y, so werden die Ströme in beiden Zweigen alternierende sein, jedoch werden die Wellen des einen Zeichens vorwiegen.

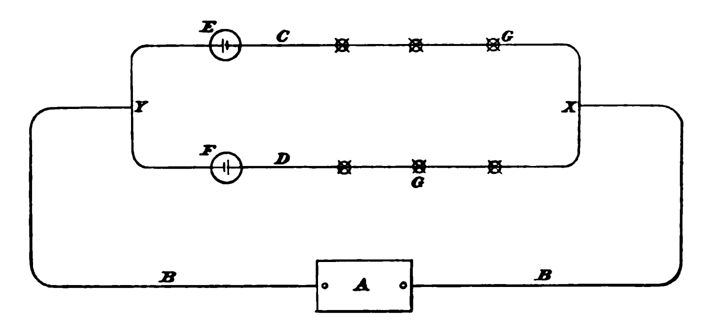


Fig. 49. Schema für die Gleichrichtung von Wechselströmen nach Tesla.

Man kann einen der Generatoren oder eine der Stromquellen E und F fortlassen, thut aber besser, wenn sie einen merklichen Widerstand darbieten, beide anzuwenden, da ein besserer Ausgleich dadurch in beiden Zweigen hervorgebracht wird.

Mit G sind in der Figur die Umwandlungs- oder anderen Apparate, die durch den Strom bethätigt werden sollen, und die irgendwie in die Zweige C D eingeschaltet werden, bezeichnet. Auch hier ist wegen des guten Ausgleichs in beiden Zweigen Rücksicht auf Anzahl und Charakter der betreffenden Apparate zu nehmen.

Tesla hat noch eine Reihe anderer, namentlich elektromagnetischer Vorrichtungen zur Erzielung desselben Resultats ersonnen; doch würde deren Besprechung hier zu weit führen; darum muss auf das Originalwerk verwiesen werden.

Sekundäre Stromquellen.

Accumulatoren.

Der Entdeckung der galvanischen Batterie durch Volta folgte im Jahre 1801 die Beobachtung Gautherots, dass zwei in angesäuertes Wasser tauchende Elektroden, die mit der Voltaschen Säule verbunden waren, nach Aufhebung des Stromschlusses für kurze Zeit selbst Strom lieferten, wenn man sie durch einen Draht verband. Der deutsche Physiker Erman stellte fest, dass der positive Pol dieses Sekundärelementes an derjenigen Elektrode liegt, welche mit dem gleichen Pole der Säule verbunden gewesen war. Im Jahre 1802 sehen wir bereits Ritter mit einer „Sekundärbatterie" arbeiten. Dieselbe bestand aus Platten von einerlei Metall (zuerst aus Kupfer) und dazwischen gelegten salzwassergetränkten Tuchscheiben und wurde durch eine Voltasche Säule „geladen". Diese Batterie bezeichnete Ritter als „Ladungssäule"; er wies nach, dass dieselbe alle Reaktionen hervorrief, die an der Voltaschen Säule bekannt waren.

Beim Studium elektrolytischer Vorgänge mit Bleielektroden fand Nobili 1826, dass die Bleianode sich während der Elektrolyse mit einer Schicht von Bleisuperoxyd bedeckte, und Schönbein stellte 1837 die Anwendbarkeit solcher Platten für Stromerzeugung fest.

Bereits im Jahre 1805 hatte Volta darauf hingewiesen, dass diese auffälligen Erscheinungen mit der „Polarisation" in den Elementen zusammenhängen und beide auf die Zersetzung des Wassers durch den Strom und die Anhäufung des einen bezw. beider Gase an den Elektroden zurückgeführt werden müssten. Während der Streit der Meinungen über diese Frage noch wogte, konstruierte 1839 Grove seine „Gasbatterie" (Fig. 50)[1], die auf dem bei der Polarisation auftretenden Vorgange beruhte. Sie bestand aus einer grossen, dreihalsigen Woulffschen Flasche, deren mittlerer Hals durch einen Stopfen verschliessbar war, während die seitlichen, mittelst durchbohrter Stopfen eingesetzt, lange, oben geschlossene Glasröhren trugen, deren unteres, offenes Ende bis etwa zur halben Höhe der Flasche hinabreichte. Jede Glasröhre trug fast in ihrer ganzen Länge ein an einem eingeschmolzenen Platindrahte hängendes Platinblech. Wurde nun in diesem Apparate mit

[1] Aus Wallentin, Modern. Elektr. Stuttgart 1892.

Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch eine Voltasche Säule zersetzt, so füllte sich das mit dem positiven Pole derselben verbundene Rohr mit Sauerstoff und das andere mit Wasserstoff, so dass die Platinbleche von diesen Gasen ganz eingehüllt und mit „Lufthäuten“ überzogen waren. Entfernte man nun die Verbindung mit der Volta-Säule, so konnte man mit der so erzeugten „Gasbatterie“ einen Strom erzeugen, wobei die Gase allmählich verbraucht wurden, und das Flüssigkeitsniveau in jeder Röhre entsprechend stieg.

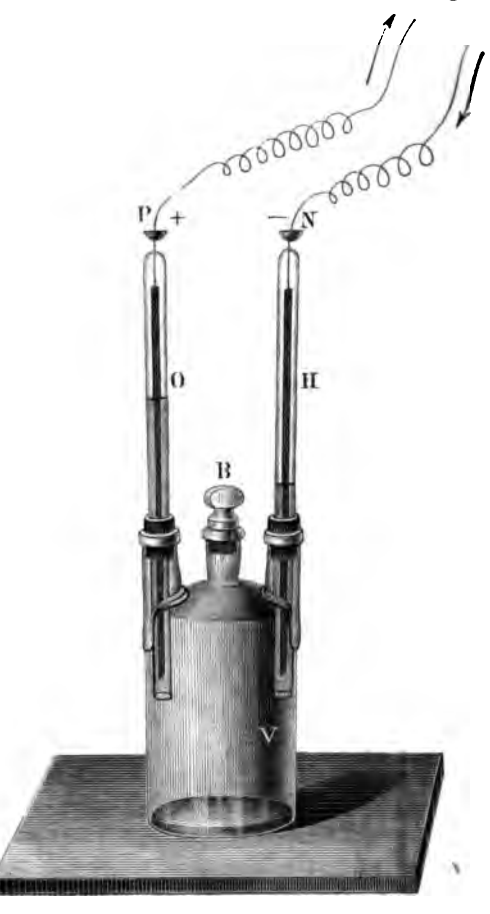


Fig. 50. Groves Gasbatterie.

Diese Grovesche Gasbatterie ist der erste Accumulator; freilich war derselbe für die Praxis nicht zu gebrauchen, da er gar zu schnell entladen wurde.

In abgeänderter und vergrösserter Form ist die Grovesche Gasbatterie von Mond und Langer konstruiert. Die Batterie besteht aus einer Anzahl von rechteckigen Zellen, deren Langseiten durch zwei fein perforierte und mit Platinschwamm überzogene Platinbleche gebildet werden, während die beiden Schmalseiten, sowie der Boden aus isolierendem Materiale, wie Glas, Ebonit etc. bestehen; ausgefüllt sind die Zellen mit, mit verdünnter Schwefelsäure getränkter Gipsmasse. Die einzelnen Zellen werden zur Batterie verbunden. Statt des elektrolytischen Sauerstoffs wird Luft, statt des ebenso erzeugten Wasserstoffs solcher aus Wassergas verwendet.

Die Schwächen dieser Batterie liegen einmal in der Anwendung des Platins, sodann in dem Umstande, dass schon geringe Mengen von Aethylen, das gar leicht in dem Wassergas-Wasserstoffe enthalten sein kann, die Batterie wirkungslos machen.

Neuerdings ist die Grovesche Gasbatterie dahin abgeändert, dass statt der Platinbleche Platinschwamm verwendet ward und die Gase durch grossen Druck auf ein geringes Volumen gebracht wurden. Mit zunehmendem Druck steigert sich auch die Kapazität des Gaselements[1]).

Einen erheblichen Fortschritt auf diesem Gebiete finden wir in

[1]) Cailletet und Collardeau, Compt. rend. 1894, Nr. 20.

den Arbeiten von Osann[1] aus dem Jahre 1854 gelegentlich seiner Studien über Gasketten und Polarisation. Er unterwirft verschiedene Metallsalzlösungen zwischen Platinblechen der Elektrolyse und sieht, dass dadurch die positiven Elektroden sich mit Ueberzügen von Blei-, bezw. Nickel-, bezw. Silbersuperoxyd bedecken, während die negativen Bleche Metallablagerungen von Blei, Zink, Zinn oder Silber aufweisen. Verbindet er darauf die überzogenen Platinbleche nach Loslösung von der Voltasäule durch einen Draht, so erhält er einen Strom, während die Ueberzüge wieder verschwinden. Hinsichtlich der Zeit, welche nötig ist, den elektrischen Zustand der Platinbleche wieder aufzuheben, findet Osann, dass die Depolarisation derselben am schnellsten statthat, wenn sich nur Gas an ihnen entwickelt hatte. Mehr Zeit bedurften die Platinbleche, welche sich in einer Auflösung von Zinksulfat befunden hatten: dieselben verloren bei dem ersten Stromschluss die Eigenschaft, verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen, wohingegen sie Salzsäure noch zerlegten: beim zweiten Stromschluss verloren sie aber auch diese Eigenschaft.

Am meisten Zeit zur Depolarisation erforderten die mit Blei und Bleisuperoxyd überzogenen Bleche: es mussten mehrere Schliessungen hintereinander vorgenommen werden, um dieselben ganz zu entladen.

Osann führte auch die sehr bemerkenswerte Verbesserung der Gassäule ein, die Platinbleche mit Platinschwamm zu überziehen: wird eine Flüssigkeit zwischen solchen Elektroden zersetzt, so dass sich an ihnen die Bestandteile des Wassers entwickeln, so werden diese von jenen in ihren Poren aufgenommen, so dass das eine Blech nun Wasserstoff, das andere Sauerstoff enthält, wobei beide Bleche sich nun in elektrischer Beziehung umgekehrt wie früher verhalten müssen. Mit dem Eindringen der Gase in die Poren geht zugleich in ihnen auch eine qualitative Aenderung vor: der Sauerstoff geht in die Modifikation des Ozons, das sich wie ein Superoxyd verhält, über, und der Wasserstoff in die eines leicht oxydierbaren Metalls. Beide zusammen müssen mit einer leitenden Flüssigkeit eine stark wirkende Kette geben (s. a. vor. Seite).

Dass in den Fällen, in denen Flüssigkeiten so zersetzt werden, dass sich an der Oberfläche der Platinbleche feste Bestandteile ausscheiden, zur Depolarisation längere Zeit erforderlich ist, ergiebt sich aus folgendem Umstande: ist Wasserstoff in den Poren, so wird dieser durch die Vereinigung mit dem Sauerstoff schnell seiner Wirksamkeit beraubt: ist aber ein leicht oxydables Metall am Platin, so wird seine Wirkung erst aufhören, wenn es durch die an demselben auftretende Säure aufgelöst ist. Dazu ist aber selbstverständlich eine längere Zeit erforderlich.

Die Osannschen Sekundärelemente stellen im Prinzip bereits unsere heutigen Accumulatoren vor. Ihre weitere Verbesserung führte zum

Bleiaccumulator.

Schon 1854 hatte Sinsteden vorgeschlagen, statt der Platinbleche Bleiplatten zu Sekundärelementen anzuwenden: dieser Gedanke wurde von Gaston Planté, auf Anregung Jacobis[2], in die Praxis übersetzt

[1] Verhandl. der Würzburg. phys.-med. Gesellsch. 5. p. 71.
[2] Polyt. Journ. 210. 348.

und führte 1860 zum ersten Bleiaccumulator: zwei gleich grosse Bleibleche wurden mit einer Zwischenlage von Tuch aufeinander gelegt und dann über einen Holzkern zu einem Cylinder zusammengerollt; zur Ableitung des Stromes war an jeder Platte ein Bleistreifen gelötet. Ein solches Plattenpaar wurde in ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Gefäss gestellt und mit einer Bunsenbatterie verbunden (Fig. 51)[1]. Wurde nach einiger Zeit das Plattenpaar von der Batterie getrennt, so konnte es einen ziemlich kräftigen, gewisse Zeit andauernden Strom erzeugen und gestattete auch, die Ladung einige Zeit aufzubewahren.

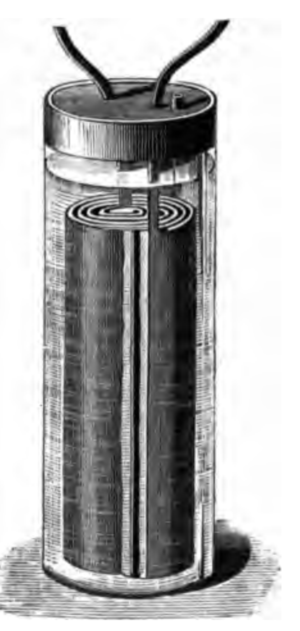


Fig. 51. Der erste Bleisammler.

Die Vorgänge, welche sich während des Ladens und Entladens im Elemente abspielten, waren dieselben, wie sie Osann bei Platinplatten in Bleilösungen beobachtet hatte: beim Laden bedeckte sich das positive Bleiblech mit einer Schicht Bleisuperoxyd, das negative mit Bleischwamm; beim Entladen wurden diese Schichten aufgelöst und in Bleisulfat verwandelt. Oder anders ausgedrückt: beim Laden wird elektrische Energie in chemische, die man aufbewahren kann, und beim Entladen diese in elektrische verwandelt.

Da die beim Laden des Bleielementes sich an den Bleielektroden absetzenden Schichten nur dünn sind, so ist natürlich die aus ihnen zu erzielende Strommenge nur gering. Planté machte nun die wichtige Beobachtung, dass sich die Superoxyd- und die Schwammschicht erheblich verstärken lassen, wenn man Ladung und Entladung häufig aufeinander folgen lässt. Der Grund dafür ergiebt sich aus folgender Betrachtung: Die in verdünnter Schwefelsäure stehenden Bleiplatten überziehen sich mit Häuten von Bleisulfat, welches durch den galvanischen Strom unter Bildung von Bleisuperoxyd und Bleischwamm zerlegt wird; bei der Entladung des so entstandenen Sekundärelementes wird wiederum Bleisulfat zurückgebildet, aber in aufgelockerter Form, so dass die Schwefelsäure durch diese hindurch auf die Oberfläche der massiven Bleiplatte wirken und diese mit einer verstärkenden Sulfatschicht überziehen kann.

Planté verfuhr nun so, dass er das geladene Bleielement einige Zeit der Ruhe überliess, darauf entlud und wieder lud und in derselben Folge Ladung, Ruhe und Entladung mehrere Monate fortsetzte, dazwischen auch häufiger die Platten in umgekehrter Richtung lud — ein Prozess, welchen er mit „Formierung“ bezeichnete[2]. So gelangte er zu Elementen, welche ein ziemlich grosses Quantum an elektrischer Energie aufzuspeichern vermochten.

Die lange Zeit, die zur Fertigstellung eines solchen Accumulators nötig war, und die dadurch bedingten grossen Kosten waren ein Hindernis

[1]) Aus Wallentin, Moderne Elektrizitätslehre. Enke, Stuttgart 1892.
[2]) Planté, Recherches sur l'Électricité; deutsch von Wallentin. Wien 1886.

[illegible] Bei [illegible] ein inniges [illegible] Materials mit der [illegible] Durch- [illegible] was durch [illegible] der Bleioxyde nicht [illegible] Blei—Bleikern ver- [illegible] infolge des Ueber- [illegible] Ausdehnung [illegible] Blei—Bleikern nicht. [illegible] Verbindung und [illegible] zu vermeiden ist. [illegible] wurde, besteht [illegible] rein nach [illegible] mit dem Kern ver- [illegible] aufgetragen [illegible] ausgesetzt, um [illegible] was ca. 14 Tage

[illegible] fabrik A.-G. Hagen

in Anspruch nimmt, so dass die Herstellung der positiven Tudor-Platten ca. $^1/_4$ Jahr dauert.

Hier haftet die aufgetragene Schicht fest an der „formierten“ Superoxydschicht und diese wieder an der Bleiplatte, so dass eine feste Verbindung der ganzen Masse gewährleistet ist.

Die negativen Bleischwammplatten sind gitterförmig (Fig. 53) und enthalten in den Maschen des Gitters die aktive Masse.

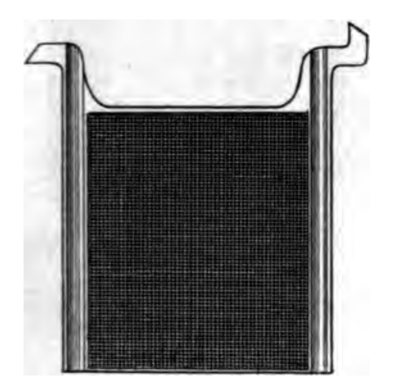


Fig. 53. Negative Tudor-Platte.

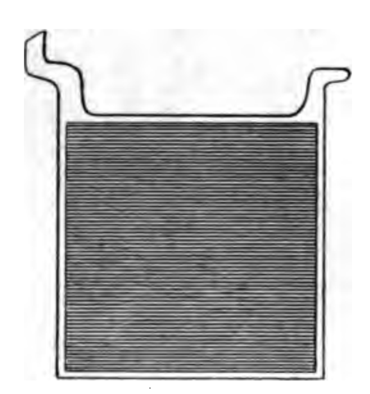


Fig. 54. Positive Tudor-Platte.

Die positiven Platten sind mit Längsrippen versehen, die der aktiven Masse eine grosse Oberfläche und gleichzeitig einen festen Halt geben. Fig. 54 zeigt eine solche Platte und Fig. 55 einen Querschnitt derselben in natürlicher Grösse.

In den fertigen, mit verdünnter reiner (s. u.) Schwefelsäure gefüllten Accumulatorzellen steht immer eine braune, positive Bleisuperoxydplatte zwischen zwei grauen Bleischwammplatten, so dass die Anzahl der negativen Platten einer Zelle die der positiven stets um eins übersteigt. Die positiven Platten sind nach der einen Seite vermittelst angegossener Fahnen verlängert und mit einer gemeinschaftlichen Bleileiste verlötet, während die negativen Platten auf der andern Seite des Elementes in gleicher Weise mit einer Bleileiste verbunden sind, so dass die Gesamtheit aller Platten einer und derselben Art eine einzige Elektrode bildet, deren Oberfläche gleich der Summe der Oberflächen der einzelnen Platten ist (Fig. 56).

Fig. 55. Querschnitt durch eine positive Tudor-Platte.

Die Platten sind in den Säuregefässen so aufgehängt, dass sie einige Centimeter vom Boden endigen, damit durch herabgefallene Masse ein Kurzschluss vermieden wird.

Um den gleichen Abstand der Platten ein für allemal zu sichern, sind zwischen dieselben Glasrohre gesetzt, wie es die Fig. 57 veranschaulicht.

Die Zellen der Elemente bestehen für die kleineren Formen aus Glas, für grössere aus mit Blei ausgeschlagenen Holzkästen. In ersterem Falle hängen die Elektrodenplatten mittelst vorspringender Nasen an den Glasrändern und die Schaltung der Zellen geschieht nach dem Schema Fig. 58.

[illegible] Elemente werden [illegible] Bleiröhrenplatten [illegible] in der [illegible] aufgehängt (Fig. [illegible]) [illegible] Schaltung [illegible] Weise der Fig. [illegible] vorgenommen.



Fig. [illegible] [illegible] mehrerer Elemente zur Batterie.

Der grosse Erfolg, den die Akkumulatoren in den letzten Jahren [illegible] gehabt, [illegible] in den verschiedensten Versuchen [illegible], die Vergrösserung der Bleiplattenoberfläche in dieser Weise herbeizuführen.



[illegible]

Planté versuchte das Ziel dadurch zu erreichen, dass er die Platten vor der Formierung einige Stunden in mässig konzentrierte Salpetersäure stellte. Es stellte sich dabei aber heraus, dass die Platten sehr ungleich von der Säure angegriffen und demgemäss die aktiven Massen sehr ungleichmässig verteilt wurden.

Besser war der Erfolg, den Ep[illegible] mit siedender verdünnter Salpetersäure erzielte. Nach diesem Verfahren werden die Bleigerippe mehrere Tage lang mit ca. [illegible]iger Salpetersäure gekocht, wobei schon nach einigen Minuten der Metallglanz verschwindet und an dessen Stelle ein [illegible] tritt [illegible] dicke Kruste [illegible] aus dem Bade genommen und [illegible] die Oberfläche [illegible] Salpetersäure aus der

Kruste kann dadurch geschehen, dass die Elektroden in etwas Kupfersulfat enthaltende, verdünnte Schwefelsäure als Kathoden eingesetzt werden, bis die Oberflächen vollständig zu Bleischwamm reduziert

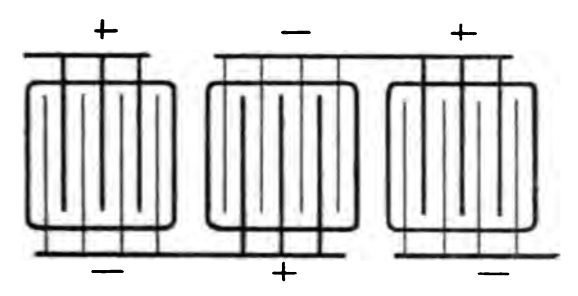


Fig. 58. Schaltung bei kleineren Zellen.

sind. Aus diesen Platten werden die positiven Elektroden hergestellt, indem sie als Anoden in verdünnter Schwefelsäure so lange der Stromwirkung ausgesetzt werden, bis die Oxydation zu Superoxyd eine vollständige ist.

Epstein empfiehlt auch eine Lösung eines schwefelsauren Salzes mit einem Zusatze von Weinsäure als passenden Elektrolyt für diese letztere Operation, da sich dabei die Peroxydschicht in fester, krystallinischer Form bilde.

Die negativen Schwammplatten werden durch Reduktion der Superoxydplatten hergestellt.

Der Epstein-Accumulator wird in London fabriziert.

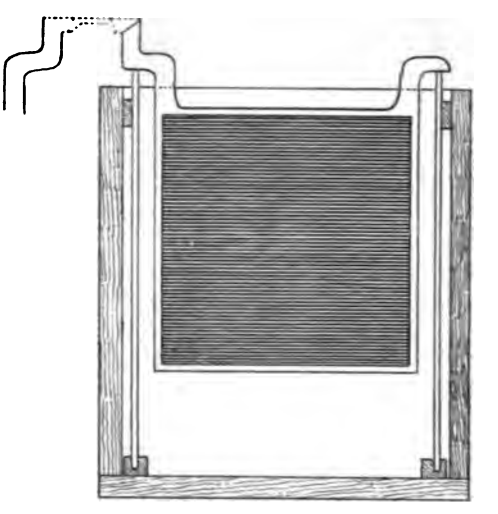


Fig. 59. Elektrode für grössere Zellen.

Nach dem Verfahren von P. Dujardin, welches auch im grossen verwertet wird, werden direkt die Bleiplatten in einer mässig konzentrierten Lösung von Schwefelsäure und Natronsalpeter mit elektrischem Strome behandelt.

Eine Firma in Chicago soll zu gleichem Zwecke Salpetersäureäthylester verwenden.

Bei all diesen Verfahren ist die völlige Beseitigung der Salpeterverbindungen unerlässlich. Lucas behandelt die Elektrode zu dem Ende mit Ammoniak und zersetzt das gebildete Ammonnitrat durch Erhitzen auf Temperaturen über 200°.

Auch vermittelst eines Elektrolyts von Ammonsulfat und Flusssäure lassen sich Bleikörper auf beliebige Tiefe angreifen [1].

[1] P. Schoop, Elektrochem. Zeitschr. 1894. p. 119.

Schliesslich sei noch zum gleichen Zwecke der Verwendung einer Lösung von Natriumbisulfat und Kaliumchlorat[1]) gedacht. Der Elektrolyt enthält zweckmässig auf 95 Teile Wasser 5 Teile Natriumbisulfat und 0,7 Teile Kaliumchlorat. In diese Flüssigkeit werden z. B. drei Bleiplatten 10 cm × 10 cm Format parallel zu einander aufgehängt, mit

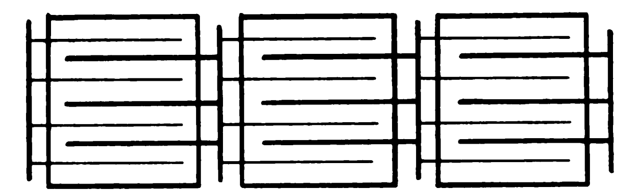


Fig. 60. Schaltung bei grossen Elementen.

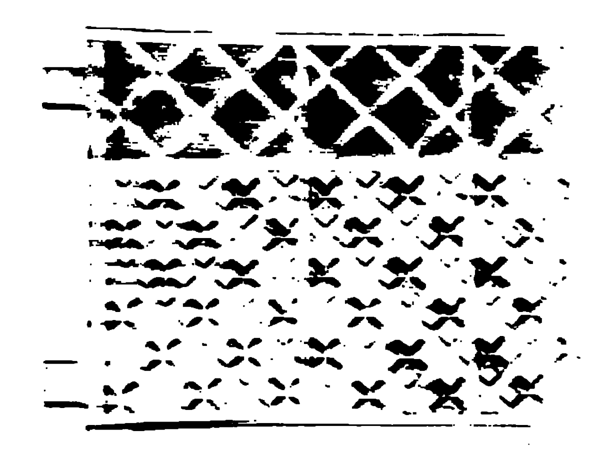
je 15 mm Abstand voneinander. Die beiden Aussenplatten werden leitend miteinander verbunden und zur Kathode, die mittlere Platte zur Anode gemacht und ein Strom von ca. 1/3 Amp. während 72 Stunden hindurchgeleitet, wobei die Temperatur auf ca. 25° C. erhalten bleibt. Die Anode bedeckt sich bald mit einer weissen, dann schokoladebraunen Schicht und wird, wenn diese ca. 2 mm tief ist, aus dem Bade herausgenommen. Dann hängt man sie als Kathode mit zwei gewöhnlichen Bleiblechen in 5%ige Schwefelsäure und leitet durch die Zelle so lange einen Strom von 1 Amp., bis sich Wasserstoff entwickelt und die Platte mit einer gleichmässigen Bleischwammschicht überzogen ist. Das Chlor der ursprünglichen braunen Verbindung wird dadurch völlig herausgeschafft. Durch wiederholtes Auswaschen mit destilliertem Wasser werden die letzten Spuren Salzsäure entfernt, dann wird die Elektrode getrocknet und unter Luftzutritt bis nahe an den Schmelzpunkt des Bleis erhitzt, wodurch ein festhaftender, gleichmässiger Ueberzug von Bleisuboxyd erhalten wird, der sich in gewöhnlicher Weise in Bleisuperoxyd überführen lässt. Aus diesen positiven Platten werden die negativen durch Reduktion hergestellt.

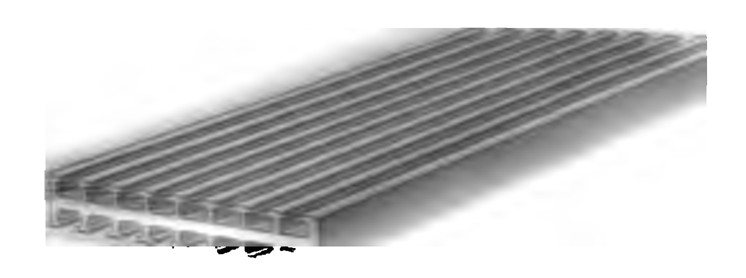
Bleiaccumulatoren anderer Konstruktion.

In diesem Kapitel sollen eine Anzahl von Bleisammlern besprochen werden, die im Prinzipe den obigen ähnlich, doch durch ihre Konstruktion charakteristisch sind, und welche Anwendung gefunden haben.

Der Accumulator von Correns enthält Elektroden, bei denen jede Platte ein Doppelgitter vorstellt, dessen beide Hälften so miteinander verbunden sind, dass sie einen schmalen Hohlraum zwischen sich lassen. Dieser, sowie die Gitteröffnungen, sind mit aktivem Materiale gefüllt. Das Herausfallen der Masse ist dadurch verhindert, dass die Gitterstäbe sich nach den Aussenseiten der Platten zu verdicken. Eine Formierung nach Planté findet nicht statt. Fig. 61[2]) zeigt ein Bleigitter von Correns.

[1]) P. Schoop, Elektrochem. Zeitschr. 1894, p. 119.
[2]) Aus Wilke, Elektricität. Spamer, Leipzig 1893.





Neuerdings[1]) stellt die genannte Fabrik Elektroden für ihre Accumulatoren dadurch her, dass kohlensaures Blei mit Aetzalkalien zu einem Teig angerührt wird, welcher, nachdem ihm, erforderlichenfalls unter Anwendung von geeigneten Trägern, die gewünschte Gestalt gegeben und er trocken geworden ist, in einer alkalischen Lösung elektrolytisch reduziert wird, worauf das so gebildete poröse Blei gleich nach der Reduktion in noch nassem Zustande mehr oder weniger zusammengepresst wird.

Der Chloridaccumulator[2]) hat seinen Namen von dem Materiale erhalten, aus welchem die Platten hergestellt werden; dieselben werden nämlich aus den geschmolzenen Chloriden von Blei und Zink gegossen und von einem Rahmen von Antimonblei umschlossen. Da diese so erhaltenen Tafeln die Elektricität nicht leiten, so liefern

Fig. 63. Bleiplatte nach Pollak.

sie natürlich kein in irgend einer Weise für die Aufnahme oder Erregung von Elektricität wirksames Material, und es ist deshalb nötig, ihre Zusammensetzung vollständig zu verändern. Zu dem Ende bringt man die Platten in eine Lösung von Chlorzink und in Verbindung mit einem Zinkstreifen. Dadurch entsteht eine Primärbatterie, in welcher das Zink die positive, die Platten die negative Elektrode bilden; in dieser geht die Umsetzung in der Weise vor sich, dass das Zinkchlorid in Lösung und das Chlor des Bleichlorids aus den Tafeln an das Zink geht und mit ihm Chlorzink bildet. So bleibt in den Platten fein verteilt metallisches Blei, welches nach Planté formiert wird.

Die Elektroden sind mit Löchern und Ansätzen versehene Platten, in den Löchern sind aus wirksamem Materiale wie Bleichlorid mit oder ohne eine Beimischung von Chlorzink bestehende Einsätze angeordnet, deren freie Flächen in einer Ebene mit der Platte liegen. Diese Einsätze werden am Herausfallen aus der Platte durch ihre Form ver-

---

[1]) D.R.P. Nr. 75348.

[2]) Herbert Lloyd, D.R.P. Nr. 73518; Berg- und Hüttenmännische Z. 1894. p. 46 u. 405.

hindert. Bei Herstellung der Elektrodenplatten wird um die Einsätze passendes Material von stärkerem Querschnitt gegossen, worauf beide durch Zusammenpressen der Platte unter hohem Druck und die dadurch bedingte Ausdehnung derselben innig miteinander verbunden werden. Die Vorderflächen der Platten sind durch mit Längsrinnen und Oeffnungen versehene, aus Celluloid, Hartgummi, Holz oder anderem Materiale bestehende Isolationsplatten geschützt, deren Löcher bezw. Aussparungen mit der Anzahl der Einsätze übereinstimmen. Durch Längsrinnen oder Kanäle von zweckmässig V-förmigem Querschnitte werden die Aussparungen untereinander verbunden und dadurch eine ungehinderte Zirkulation des Elektrolyten möglich gemacht. Die Kanäle sind, um die Isolationsplatten nicht zu schwächen, auf beiden Seiten derselben versetzt gegeneinander angeordnet; durch die Einsätze führen Löcher, um dem Elektrolyten freien Zutritt zu den inneren Teilen der Einsätze zu gewähren; die positiven Platten sind in ein säurefestes, aus Asbest oder dergl. bestehendes Gewebe bezw. Stoff eingehüllt, welches gleichzeitig die der Elektrode zugekehrten Seitenflächen der Isolationsplatten überdeckt.

Zwei Reihen negativer und positiver Platten können in die Zelle eines Accumulators gesetzt werden; die Flächen der positiven Platten müssen durch das Asbestgewebe überdeckt, und die Isolationsplatten zwischen der positiven und negativen Elektrode so angeordnet werden, dass die Löcher derselben mit den Einsätzen der Platten übereinstimmen. Die Isolationsplatten trennen hierbei die Elektrodenplatten, ohne den freien Zutritt des Elektrolyts zum wirksamen Materiale zu hindern.

Das Gewebe, welches die freiliegenden Flächen der Einsätze der positiven Elektrodenplatten überdeckt, giebt der Oberfläche des wirksamen Materials einen Halt und verhindert dadurch die Zerstückelung und schnelle Zerstörung desselben.

Die Aussparungen in der Isolationsplatte sind grösser als die Einsätze in den Elektrodenplatten; dieselben dienen vornehmlich dazu, die von den Einsätzen durch die Einwirkung des Elektrolytes sich ablösenden Teile aufzunehmen, so dass dieselben nicht zum Boden der Zelle gelangen können. Die wenigen, trotzdem durch die die Aussparungen verbindenden Kanäle zum Boden der Zelle gelangenden Teile lagern sich hier durch die versetzte, gleichzeitig eine Schwächung der Isolationsplatte vermeidende Anordnung der Kanäle in einer unterbrochenen, zickzackförmigen Linie ab, so dass eine Vereinigung dieser Teile und eine Anhäufung derart, dass ein Kurzschluss herbeigeführt wird, ausgeschlossen ist.

Zur grösseren Sicherheit gegen Kurzschluss ist dabei das die positive Elektrodenplatte einhüllende Asbestgewebe über die untere, dem Boden der Zelle zugekehrte Fläche der Platte hinweggeführt.

Durch die versetzte Anordnung der Leitungskanäle in der Isolationsplatte wird gleichzeitig der Vorteil erreicht, dass bei gleicher Stärke der bisher verwandten Isolationsplatten in einer Zelle mehr Elektrodenplatten untergebracht werden.

Zur Herstellung des Bleichlorids werden Bleigranalien in verdünnter Salpetersäure gelöst, und diese Lösung durch Salzsäure gefällt, wobei die Salpetersäure zurückgewonnen wird. Das so gewonnene Chlorblei wird mit Zinkchlorid gemischt und zusammengeschmolzen; geschmolzenes

Bleichlorid allein zerfällt beim Abkühlen, ausserdem gestattet der Zusatz von Chlorzink die Platten in jedem Grade der Porosität herzustellen.

Die geschmolzene Mischung wird in vierseitige Tafeln ausgegossen, deren Seitenkanten mit einer falzartigen Rinne versehen werden, in welche der umzugiessende Rahmen sich einpasst. Die so erhaltene Platte wird dann mit einem Zinkstreifen 12 bis 24 Stunden lang in das Reduktionsgefäss eingesetzt, nach dem Herausnehmen aus demselben gewaschen und zur vollständigen Entfernung von Chlorid als Kathode in ein Bad mit verdünnter Schwefelsäure eingesetzt, dessen Anoden aus gewöhnlichem Blei bestehen. Die Formierung geschieht in gewöhnlicher Weise; zur Bildung eines Pfundes Bleisuperoxyd sind ca. 200 Amp.-Stunden erforderlich.

Der Wirkungsgrad in Amp.-Stunden beträgt 96,7 % und in Watt-Stunden 84,9 %.

Der Chloridaccumulator wird in Amerika verwendet.

Bleipulveraccumulatoren konstruiert die „Compagnie française pour la pulvérisation des métaux", deren Wirksamkeit auf die Verwendung reinen und sehr feinen Bleistaubes als aktive Masse sich gründet[1]), welcher auf mechanischem Wege gewonnen und bei seiner Verwendung mit einer inaktiven, sehr porösen Masse gemischt wird. Die Elektrodenplatten sind aus Bleistreifen hergestellt und mit Ausfalzungen versehen.

Der Aufbau der Accumulatoren geschieht in folgender Weise: Jede Platte ist je nach der zu erhaltenden Leistung mit Hilfe einer veränderlichen Zahl einzelner Platten von gleichen Dimensionen aufgebaut; diese letzteren sind an einen Rahmen angeschweisst, welcher auf jeder Seite einen Vorsprung trägt, der es gestattet, jede Elektrode an zwei Träger aus isolierender Masse aufzuhängen. Diese Träger — gewöhnlich aus Glas hergestellt — befinden sich im Inneren des Troges.

Der Zwischenraum zwischen den einzelnen Elektroden wird durch Glasröhren gleichmässig festgehalten; diese stehen senkrecht und ruhen mit ihrem unteren Ende in einer Rinne, welche sich am Boden des Troges befindet, während ihr oberer Teil durch zwei Glasleisten festgehalten wird. Der Elektrolyt besteht aus Wasser, welches mit reiner Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,20 angesäuert ist.

Der Accumulator von Peyrusson[2]) ist ausgezeichnet durch Anwendung sehr dünner Bleiplatten, die nach Planté formiert werden. Er besteht aus drei Stücken:

1. einer positiven Elektrode, gebildet aus einem zentralen starken Stab, welcher als Stromleiter dient und an welchem radial zahlreiche Bleiblätter von 1/2 mm Durchmesser angelötet sind. Diese sind an ihrem oberen und unteren Ende durch eine Haube aus Blei festgemacht;

2. einer negativen Elektrode, bestehend aus einem Bleiblatte von 1/2 mm Dicke, welches gewellt und zum Cylinder aufgerollt ist. Die beiden Enden des Cylinders sind ebenfalls an Blei befestigt;

3. einem Steingutgefässe, welches die beiden Elektroden und mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser enthält.

Die positive Elektrode steht auf einem Untersatze von Porzellan; durch Gummibänder ist die darum befindliche negative Elektrode vor

---

[1]) J. A. Montpellier, L'Électricien 1895. Elektrochem. Zeitschr. 2, p. 13.
[2]) Lum. él. 1894, p. 221. U.S.A.P. Nr. 523371 vom 24. Juli 1894.

Berührung geschützt; das Ganze ist mit einem Deckel geschlossen, der mit zwei Löchern für die Ableitungen versehen ist.

Kurzschluss ist bei dieser Konstruktion ausgeschlossen.

Als Kapazität wird vom Erfinder 40 Amp.-Stunden pro Quadratmeter aktiver Oberfläche garantiert, was einer Kapazität von 12 bis 15 Amp.-Stunden pro Kilo Plattengewicht entspricht.

Der Nutzeffekt beträgt normal 80 %.

Der Accumulator von Reed[1]) enthält nach dem Chloridverfahren (s. o.) hergestellte Platten der Form de Khotinsky (s. o.). Jede positive Platte ist in ein Asbesttuch gewickelt, so dass die beiden Hauptflächen vollkommen damit bedeckt sind, um das Herausfallen von Superoxydpulver aus denselben zu verhindern oder wenigstens zu verzögern. Als Isolierung zwischen den positiven und negativen Platten dienen ca. 7 mm dicke, mit zahlreichen Bohrlöchern versehene Celluloidblätter, welche mittelst eines spiraligen Gummibandes an die Superoxydplatten gedrückt werden. Die Bohrungen nehmen etwa die Hälfte der Fläche in Anspruch und sind unter sich durch in das Holz eingegrabene Rinnen in Verbindung.

Um dem Ausspülen von Superoxyd noch gründlicher zu begegnen, kann zwischen Plattenfläche und Celluloidsieb noch Filtrierpapier, Pergamentpapier, Asbest oder dergl. gelegt werden.

Der Accumulator ist in Paris in Betrieb.

Schliesslich sei noch der Accumulator von Oblasser und Theryc[2]) erwähnt, welcher von „The International Electric Storage, Ltd." gebaut wird. In die aus Zellhorn (Kautschuk, Ebonit, Fibrolithoid, vulkanisierter Faser oder ähnlichen Stoffen) hergestellte, mit siebartig gelochten Seitenwänden versehene, am Boden geschlossene, dagegen oben offene Hülle wird zunächst der aus einer Platte, Stab, Rost oder ähnlichem Gebilde bestehende Leiter eingesetzt und dann um diesen die wirksame Masse entweder im plastischen oder trocken pulverförmigen Zustande eingefüllt. Im letzteren Falle taucht man die gefüllte Tasche zunächst in angesäuertes Wasser, bis sich das Trockenpulver durch Aufsaugung in eine teigartige Masse verwandelt hat, was nach 1 bis 2 Minuten der Fall ist. Etwaigen Ueberschuss an wirksamer Masse kann man aus der gefüllten Hülle mit Hilfe einer als Lehre dienenden entsprechend bemessenen Hohlform durch Auspressen leicht entfernen. Nunmehr unterwirft man die Platte sogleich einem schwachen, gleichmässigen Druck, den man am zweckmässigsten mittelst hydraulischer Presse ausübt, so dass die aktive Masse, ohne allzu grosse Verdichtung zu erfahren, einerseits in die kleinen Oeffnungen der Seitenwände der Tasche eindringt und durch Ausfüllen derselben sich in sehr zahlreichen Stellen mit der Tasche verankert und andererseits in fest haftende Verbindung mit dem Leiter gebracht wird. Gleichzeitig wird durch diese Pressung der Platte auch die gewünschte äussere Form gegeben. Darauf lässt man ca. 24 Stunden trocknen und schliesst dann die Oberseite der Hülle dicht und fest mit einem ebenfalls aus Zellhorn oder dergl. bestehenden Deckel; gegebenen Falles kann man diese Schliessung auch vor der Pressung bewirken.

---

[1]) U.S.A.P. Nr. 528 647 vom 6. Nov. 1894.

[2]) D.R.P. Nr. 75 349 vom 24. Nov. 1892.

Man kann auch ohne Pressung das Einbringen der aktiven Masse [illegible] Tasche und ihre Verbindung mit derselben und dem Leiter bewirken. [illegible] man die pulverige Masse in angesäuertem Wasser verteilt und die [illegible] dem Leiter versehene und allseitig geschlossene Tasche in diese Flüssigkeit [illegible]; durch Rühren treibt man dann die wirksame Masse durch [illegible] Löcher in die Tasche; diese wie deren Löcher werden [illegible] so dicht mit Masse ausgefüllt, dass die Pressung fortfallen kann.

Als Vorzüge dieses Accumulators wird die grosse Haltbarkeit der [illegible], sowie ihre Unempfindlichkeit gegen mechanische Einflüsse [illegible] Entladung, der geringe innere Widerstand und die leichte [illegible] des Elektrolyten hervorgehoben.

Die elektrischen Grössen des Bleiaccumulators; sein Verhalten beim Laden und Entladen. Kapazität; Güteverhältnis.

Die elektrischen Grössen des Bleiaccumulators sind die elektromotorische Kraft und der innere Widerstand. Erstere beträgt für das [illegible]

[illegible]

Das Auftreten der Gase an den Platten zeigt an, dass der grösste Teil des Bleisulfats bereits in Superoxyd und Bleischwamm übergeführt ist, weshalb ein Teil des Stromes zur Zersetzung von Wasser verbraucht wird; ist die Ladung beendet, so erzeugt der ganze Ladungsstrom nur Knallgas. Dasselbe tritt ein, wenn man, etwa um Zeit zu sparen, die Stromstärke erheblich grösser nimmt, als für den Accumulator vorgeschrieben ist; denn da eine bestimmte Plattenfläche in der Zeiteinheit nur ein bestimmtes Mass von Ionen zu verarbeiten vermag, so geht darüber hinaus zugeführte elektrische Energie für den Ladungsprozess nutzlos verloren.

Der in geschilderter Weise gefüllte Accumulator ist etwas überladen, da die auf den Platten haftenden Sauerstoff- und Wasserstoffhäute verstärkend auf die Spannung des Elements einwirken; da diese Gasüberzüge bei der Entladung der Zellen zuerst und sehr schnell verbraucht werden, so sinkt die Spannung auch schnell auf die normale.

Während der Ladung und der Entladung ändert sich auch der innere Widerstand des Accumulators; derselbe ist an sich sehr gering Er beträgt schon bei kleinen Zellen, von weniger als 10 qdm Oberfläche der Platten einer Art, nicht über 0,01 Ohm und nimmt in demselben Verhältnisse, in dem die Plattenoberfläche vergrössert wird, ab. Nach Ayrton kann man während der Entladung für jedes Quadratdecimeter Oberfläche der positiven Platten einen mittleren Widerstand von 0,08 Ohm rechnen. Danach hat ein Element von 20 qdm Oberfläche den zwanzigsten Teil dieses Widerstandes, also 0,004 Ohm, ein Element von 100 qdm 0,0008 Ohm etc.

Während der Ladung und der Entladung gehen sowohl an den Plattenoberflächen, wie mit der Schwefelsäure Veränderungen vor. Beim Entladen entsteht Bleisulfat, wird also Schwefelsäure gebunden, beim Laden entsteht daraus Superoxyd und Bleimetall, während Schwefelsäure frei wird.

Der innere Widerstand jedes Elementes hat nun seinen Sitz teils an den Plattenoberflächen, teils in den Säureschichten. Die chemischen Veränderungen erklären leicht die Aenderung des Oberflächenwiderstandes; die anfangs 20 %ige Schwefelsäure wird beim Entladen durch Verbrauch von Schwefelsäure verdünnter; so wächst auch ihr Leitungswiderstand und zwar in schnellerem Verhältnis als die Verdünnung, während das Umgekehrte beim Laden eintritt. So beobachtet man denn während der Ladung der Zellen, dass der Widerstand zuerst rasch, dann langsam abnimmt, um schliesslich wieder anzuwachsen. Die letzte Zunahme hat ihren Grund in den in der Flüssigkeit verteilten Gasbläschen; sobald die Flüssigkeit klar und durchsichtig erscheint, ist auch der Widerstand wieder zurückgegangen.

Beim Entladen nimmt der Widerstand dann zunächst noch etwas ab, um darauf erst langsam, dann rasch zu wachsen.

Die soeben erläuterten Veränderungen in der Konzentration der Schwefelsäure gestatten das spezifische Gewicht derselben als ein Mass für die Füllung des Accumulators zu verwenden. Die Schwefelsäure hat am Ende der normalen Entladung eine Dichte von 1,14 (Gehalt an H^2SO^4 ca. 19 % = 18° Bé.); dieselbe steigt während der Ladung auf ca. 1,16 (= 22 % H^2SO^4 = 20° Bé.) und darüber. Verbindet man nun einen Aräometer mit einer Anzeigevorrichtung, so kann man an

einer dafür ermittelten Skala jeden Augenblick feststellen, wie weit Ladung und Entladung vorgeschritten ist (Fig. 64[illegible]).

Die Genauigkeit solcher Registrierapparate kann indessen nicht gross sein, da das spezifische Gewicht der Säure in verschiedenen Schichten des Accumulators verschieden ist. Denn die beim Laden frei werdende Säure sinkt an den Platten nach unten, so dass am Boden eine dichtere Säure lagert als in den oberen Schichten; die Diffusion vollzieht sich aber nur sehr langsam.



[illegible] Ladungs- und Entladungsanzeiger für Accumulatoren.

Die Hagener Accumulatorenfabrik[illegible] hat einen Elektricitätszähler als Ladungs- und Entladungsanzeiger in Anwendung gebracht. Derselbe (Fig. 65), welcher Vorwärts- und Rückwärtsgang gestattet, besitzt einen Zeiger A C, welcher auf der Zeigerwelle nur durch Reibung festgehalten, sonst aber frei drehbar ist. Sobald nun die Ladung einen bestimmten Betrag erreicht hat, hält ein Anschlagstift G bezw. F den Zeiger fest. Dadurch ist ermöglicht, an dem Stande des Zeigers den jeweiligen Ladungszustand eines Accumulators in Bruchteilen seiner Kapazität, unabhängig von etwa vorausgegangenen Ueberladungen, zu erkennen. Hierzu kann noch ein zweiter Zeiger B C treten, welcher ebenfalls in einer bestimmten Stellung durch eine Sperrvorrichtung M N festgehalten wird. Sobald eine bestimmte obere oder untere Ladungsgrenze erreicht ist, wird diese Sperrung ausgelöst und zwar [illegible] des ersten Zeigers. Es zeigt alsdann der zweite Zeiger [illegible] den Betrag der Ueberladung bezw. der unterhalb der [illegible] fortgesetzten Entladungen. Die Vorrichtung kann noch [illegible] bezw. Registrierapparate oder mit beiden verbunden [illegible]

[illegible] Accumulators pflegt man in [illegible] Die Anzahl Amp.-Stunden, welche [illegible] Zeit [illegible] der Entladung mit dem zulässigen

[illegible]

[illegible]

[illegible] Sammelbatterien in Mehrleiter- [illegible]

Maximalstrom zu liefern vermag, bezeichnet man als die **Kapazität** derselben. Sie hängt also ab von dem durch die Elektrodenoberfläche bedingten maximalen Entladestrom und der Zeitdauer, während welcher man denselben erhalten kann. Eine Kapazität von 100 Amp.-Stunden bedeutet zum Beispiel, dass der Accumulator 100 Stunden lang einen Strom von 1 Amp. liefert. Die Entladung kann vorgenommen werden mit jeder beliebigen Stromstärke, die das Entladungsmaximum nicht überschreitet. Beträgt letzteres beispielsweise 6 Amp., so geht die Entladung eines Accumulators von 36 Amp.-Stunden vor sich:

in	6	Stunden	bei	einer	Stromintensität	von	6	Amp.	
"	12	"	"	"	"	"	3	"	
"	18	"	"	"	"	"	2	"	
"	36	"	"	"	"	"	1	"	u. s. w.

Man kann also jeden Accumulator mit beliebig geringeren Stromstärken entladen und ebenso kann man ihn auch mit beliebig geringeren Intensitäten laden, als als Maximum vorgeschrieben ist. Eine solche Verminderung der Stromdichte beim Füllen und Entladen ist sogar mit einer Erhöhung der Kapazität verbunden, weil dabei ein grösserer Teil der vorhandenen aktiven Masse an den Reaktionen teilnimmt. So ist es möglich, durch Verminderung der Stromdichte um 25 bezw. 50% die Kapazität um ca. 20 bis 50% zu steigern.

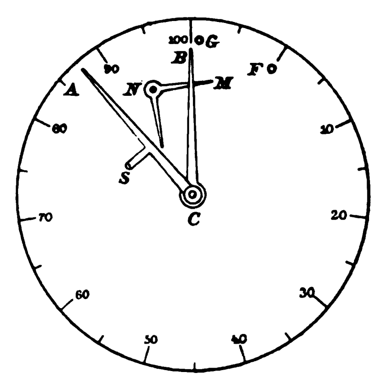


Fig. 65. Ladungs- u. Entladungsanzeiger für Accumulatoren.

Bei der Entladung von Accumulatoren zeigt es sich, dass die abgegebene Strommenge kleiner ist als die hineingeschickte; begründet ist diese Thatsache dadurch, dass ein Teil des Ladestroms anderweitig verbraucht z. B. in Wärme umgesetzt wird. Das Verhältnis der nutzbaren elektrischen Energie bei der Entladung zu der bei der Ladung aufgewendeten bezeichnet man als das **Güteverhältnis** oder den **Wirkungsgrad** des Accumulators. Bei guten Accumulatoren erhält man 93 bis 95% der zum Laden aufgewendeten Strommenge wieder zurück.

Für die Praxis kommt aber ein anderer Faktor hinzu; die Ausbeute an elektrischer Arbeit wird in jedem Augenblick, bei der Ladung wie bei der Entladung, durch das Produkt aus Stromstärke und Klemmenspannung gegeben. Ist erstere konstant, so erhält man die ganze bei der Ladung und Entladung gelieferte Arbeitsleistung, wenn man den Wert für die Stromstärke mit dem Mittelwert der Klemmenspannung und der Zeitdauer multipliziert; es ist aber (s. o.) die Klemmenspannung während der Entladung im Durchschnitt erheblich kleiner als während der Ladung und dadurch ein ungünstigeres Verhältnis in den elektrischen Arbeitsgrössen notwendig gegeben. Für den praktischen Betrieb, der naturgemäss unter mancherlei Unregelmässigkeiten leidet,

kann man im Durchschnitt einen höheren Wirkungsgrad als 75 bis 80% nicht annehmen[1,2].

Um den Bleiaccumulatoren lange Lebensdauer in gutem Zustande zu gewährleisten, muss man dafür Sorge tragen, dass die aktive Masse in normalem Zustande bleibt. Dies erzielt man dadurch, dass man den Accumulator niemals ungeladen längere Zeit unbenutzt stehen lässt, da sich sonst harte Bleisulfatkrusten an den Platten ansetzen, die beim Laden nur schwer und nur sehr allmählich angegriffen und in aktive Masse verwandelt werden; aus demselben Grunde darf der Accumulator niemals bis zur Erschöpfung entladen werden. Die Hagener Werkstätten haben einen „Wächter" konstruiert, welcher bei zu tiefer Entladung des Accumulators und ebenso auch bei zu starkem Lade- und Entladestrom durch Klingeln den Wärter aufmerksam macht und nach Ablauf von 5 Minuten auf einer sichtbaren Scheibe eine Registrierung vornimmt, falls die missbräuchliche Behandlung des Sammlers nicht bereits abgestellt ist. Die Fig. 60 zeigt schematisch die Konstruktion eines solchen „Wächters".

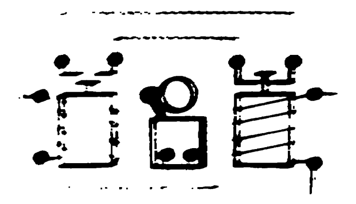


Fig. 60. „Wächter" zur Kontrolle von Ladung und Entladung der Accumulatoren.

Ferner hat man heftige Erschütterungen von der Batterie fern zu halten, weil dadurch Masse von den Platten herabfallen kann. Endlich sind Kurzschlüsse zu vermeiden und ist dafür Sorge zu tragen, dass die Platten stets ganz mit Säure bedeckt sind, indem man verdunstetes Wasser ergänzt.

Ein längere Zeit nicht gebrauchter Accumulator entladet sich allmählich selbst, muss also von Zeit zu Zeit geladen werden, damit er nicht Schaden leidet.

Je ununterbrochener der Bleiaccumulator in Thätigkeit ist, um so sicherer arbeitet er[3].

Messung der elektrischen Grössen an Bleiaccumulatoren.

Da neuerdings erkannt ist, dass die positiven und die negativen Elektroden in den Accumulatoren in verschiedener Weise sich an den Reaktionen beteiligen, hat man das bisherige Prinzip, die beiden Plattensorten entweder vollkommen identisch oder doch nur mit geringen Abweichungen voneinander zu konstruieren, aufgegeben und für jede Elektrode eine ausgeprägte besondere Bauart eingeführt. Es genügt daher nicht, das Gesamtverhalten einer Zelle zu ermitteln, sondern man muss sein Augenmerk auf das Verhalten in Bezug auf Kapazität, [illegible], elektromotorische Kraft, Widerstand u. s. w. jeder einzelnen Elektrode richten.

Eine genügend genaue und rasch zum Ziele führende Messmethode

[1]) [illegible]. Berichte und Bemerkungen über Accumulatoren. [illegible] Elektrotechnik 188[illegible], p. 15[illegible]. — Kohlrausch, Elektrotechn. Zeitschr. [illegible]

[2]) Messungen über Nutzeffekt. Elektrotechn. Anz. 1894. p. 600.

[3]) [illegible]. Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894. p. 298.

von diesen Gesichtspunkten aus ist die folgende [1]): Die Messung der elektromotorischen Kräfte geschieht mittelst eines guten Galvanometers; durch Vergleichung der beobachteten Nadelausschläge mit dem Ausschlag eines Normalelementes ergeben sich die Spannungen.

Um den Widerstand eines Accumulators z. B. während der Entladung zu bestimmen, ist es nötig, neben der Spannung des offenen auch die Spannung des in Entladung befindlichen Elementes und die Stromintensität der Entladung zu kennen. Ist E die Klemmspannung des Sammlers in Ruhe, d. h. bei geöffnetem Stromkreise, E_1 diejenige in einem bestimmten Zeitpunkte der Entladung, ferner J die diesem Zeitpunkte zugehörige Entladungsstromstärke, r der zu diesem Zeitpunkte vorhandene innere Widerstand des Accumulators, so ist

$$r = \frac{E - E_1}{J}.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass die Klemmenspannung E_1 so rasch nach dem Schlusse des Elementes ermittelt werden kann, dass eine nachweisbare Polarisation an den Elektroden nicht auftreten kann.

Die sich im aktiven Materiale der Platten z. B. bei der Entladung vollziehenden chemischen Veränderungen spielen sich mit ziemlicher Geschwindigkeit ab und anstatt dass, wie bei vielen Primärelementen, die Elektroden die auf denselben abgesetzten Ionen allmählich innerhalb leicht zu verfolgender Zeiten absorbieren, findet beim Accumulator, wenigstens innerhalb weiter Grenzen bei der Entladung und bei nicht zu abnorm grossen Stromstärken keine wahrnehmbare „Erholung“ der elektromotorischen Kraft aus obigem Grunde statt. Umgekehrt geht auf der teilweise entladenen positiven Platte nach Unterbrechung des Stromkreises hauptsächlich eine Diffusionserscheinung vor sich, indem das an der Platte gebildete Wasser in die verdünnte Schwefelsäure diffundiert; auch findet eine, allerdings langsamer fortschreitende Bindung von Schwefelsäure durch die, durch Reduktion des Superoxyds entstandenen niedrigeren Bleioxydationsstufen statt. Man darf daher die Bestimmung des Widerstandes (beim Entladen) so vornehmen, dass man zuerst die elektromotorische Kraft misst während der Entladung, dann den Stromkreis öffnet und sofort wieder die elektromotorische Kraft bestimmt. Da die Unterbrechung der Entladung bei jeder Messung wenige Sekunden nicht übersteigt, können diese kleinen Pausen vernachlässigt werden, und die Entladung geht, praktisch genommen, kontinuierlich vor sich.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 67 [1]) dargestellt: F ist das Galvanometer; O der Vorschaltwiderstand von 10 000 Ohm; Z die zu untersuchende Accumulatorzelle, in welcher S die negative, S_1 die positive Plattensektion vorstellt. H ist ein Stromunterbrecher; R der äussere Widerstand, durch welchen die Entladung erfolgt; W eine Wippe und M ein Messgitter aus Kupferdraht. (Ein starkes Kupferdrahtnetz mit nicht zu engen Maschen ist durch einen Ebonitrahmen eingefasst, dessen Dicke sich nach der Distanz der Accumulatorplatten voneinander richtet und so gewählt ist, dass die Messplatte noch bequem zwischen zwei benachbarte Platten eingeschoben werden kann.)

[1]) Nach Schoop, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894, p. 235.

Durch Umkippen der Wippe nach vorn zeigt das Galvanometer die Spannung zwischen der positiven Elektrode und dem Messgitter an: beim Kippen der Wippe nach der entgegengesetzten Richtung gibt der Ausschlag des Galvanometers die Spannung zwischen der negativen Sektion und dem Messgitter. Durch Addition beider Werte findet man die Klemmenspannung der Zelle.

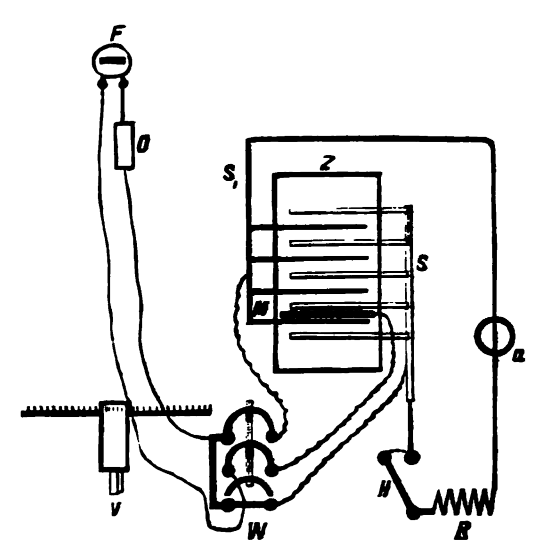


Fig. 67. Versuchsanordnung zur Messung der elektrischen Grössen des Bleisammlers.

Wird nun durch Schliessen des Hebels H der Stromkreis durch den Widerstand R geschlossen, wobei das Ampèremeter a die Stromstärke anzeigt, so kann das Zurückgehen des Ausschlags in dem Augenblicke beobachtet werden, da der Stromkreis geschlossen wird. Sofort wird nun die Wippe umgekippt und auch die Spannung zwischen der positiven Sektion und der Messplatte beobachtet.

Die nachfolgenden Messungen werden in umgekehrter Weise gemacht, nämlich zuerst die Spannungen bei der Entladung beobachtet und darauf durch kurzes Unterbrechen des Stromkreises die Spannungen bei geöffnetem Kreise.

Nun bezeichne

- e die Spannung zwischen der positiven Sektion und der Messplatte bei offenem Stromkreise,
- ε die Spannung zwischen der positiven Sektion und der Messplatte bei geschlossenem Stromkreise,
- e_1 die Spannung zwischen der negativen Sektion und der Messplatte bei offenem Stromkreise,
- ε_1 die Spannung zwischen der negativen Sektion und der Messplatte bei geschlossenem Stromkreise.

Dann ist

$e + e_1 = E$ die Klemmspannung des Accumulators in Ruhe,
$\varepsilon + \varepsilon_1 = E_1$ die Klemmspannung des Accumulators bei der Entladung.

Der Widerstand (inbegriffen ist auch der scheinbare durch etwaige Polarisation der Platte bewirkte Widerstand) des Elementes kann nun in drei Teile zerlegt werden. Den Widerstand des Elektrolyts zwischen den Platten kann man aus der Entfernung der Platten voneinander, dem Querschnitt des Flüssigkeitsvolumens zwischen den Platten und der Konzentration der verdünnten Schwefelsäure berechnen: derselbe sei w_0. Ist w_1 der Widerstand, den die positive Elektrode insgesamt

dem Durchgange des Stromes entgegensetzt, w_2 der Widerstand der negativen Elektrode, so ist

$$r = w_0 + w_1 + w_2$$

$$w_1 = \frac{e - \varepsilon}{J} - \frac{w_0}{2}; \quad w_2 = \frac{e_1 - \varepsilon_1}{J} - \frac{w_0}{2}.$$

Auf diese Weise lassen sich die Widerstände und die Widerstandsänderungen der einzelnen Platten beobachten.

Man darf bei den Bleischwammplatten, wenigstens während einer beträchtlichen Zahl von Ladungen und Entladungen, annehmen, dass der Widerstand der leitenden Unterlage, gewöhnlich eines Bleigitters, konstant bleibe, so dass die Aenderungen des Widerstandes der Platten sich nur auf das Schwammblei beziehen. Dessen Widerstandsänderung beruht einerseits auf einer molekularen Umlagerung, die dasselbe im Laufe der Zeit erleidet, und dann auf der damit in Zusammenhang stehenden Loslösung des Schwammes von der leitenden Unterlage.

Ebenso darf man, jedenfalls für die erste Zeit der Untersuchung, den Widerstand der leitenden Unterlage der Superoxydplatte als konstant annehmen. Auch hier findet mit der Zeit eine Zunahme des Widerstandes statt, da die Masse während der elektrischen Arbeit eine Lockerung erfährt und sich in eine weiche, breiartige Masse umwandelt.

Während des Gebrauches nimmt die elektromotorische Kraft bei beiden Elektroden etwas ab; ebenso vermindert sich die Kapazität der negativen Platte langsam, indem der Bleischwamm auf eigentümliche Art zusammenschrumpft. Bei Gitterplatten zeigen sich nach einer bestimmten Arbeitsleistung des Accumulators die z. B. würfelförmigen Bleischwammfüllungen durch diagonale Risse gespalten, und man sieht, dass der Bleischwamm, der früher den Raum vollkommen ausfüllte und überall fest am Gitter haftete, jetzt mehr oder weniger sich von der Unterlage losgelöst hat. Damit ist eben eine Aenderung der elektrischen Grössen, elektromotorischen Kraft, Kapazität und Widerstand verbunden. Umgekehrt lassen sich diese Aenderungen durch Messungen verfolgen, lange bevor sie dem Auge sichtbar sind.

Bei den Messungen ist schliesslich noch Rücksicht zu nehmen auf die Temperatur der Zelle, wodurch sowohl elektromotorische Kraft wie Kapazität beeinflusst werden.

Störend auf diese Untersuchungen wirkt einmal die bereits erwähnte Aenderung in der Konzentration der Schwefelsäure, die, in verschiedenen Schichten verschieden, den Anlass zu Flüssigkeitsketten giebt, sowie die durch den chemischen Prozess hervorgerufene Abscheidung von Wasser an den Platten, wodurch eine mechanische Diffusion der im aktiven Materiale befindlichen Flüssigkeit in die umgebende Schwefelsäure entsteht, die ruckweise vor sich zu gehen scheint und durch Veränderung des Widerstandes auch eine solche der elektromotorischen Kraft bedingt. Diese Fehlerquellen lassen sich vermeiden durch eine nicht zu langsame Cirkulation der Elektrolyten in den Zellen, die auch für den praktischen Gebrauch von Accumulatoren von Vorteil ist, da die besprochenen Einflüsse sich ja bei der Benutzung ebenfalls geltend machen (s. o.).

Die Herstellung der Bleischwammplatten.

Es ist eine bekannte Erscheinung, dass chemisch reines Zink von verdünnter Schwefelsäure nur wenig angegriffen wird, dass aber schnelle Auflösung und lebhafte Wasserstoffentwickelung eintritt, wenn man der Säure einige Tropfen Kupfervitriol- oder besser Platinchloridlösung zufügt. Ihren Grund hat diese Thatsache in der Ausscheidung von metallischem Kupfer bezw. Platin aus der Salzlösung und auf das Zink, wodurch galvanische Elemente entstehen, unter deren Einflusse die Zersetzungserscheinungen lebhaft von statten gehen [1].

Wie das Zink, verhalten sich nun auch andere Metalle, die unter gewöhnlichen Verhältnissen von Säuren wenig angegriffen werden. Wenn z. B. in der eben geschilderten Weise ein Element Blei—Kupfer (wofür auch ein anderes Metall, wie Gold, Platin etc., eintreten kann) entstanden ist, so wird verdünnte Schwefelsäure eine lebhafte Wasserstoffentwickelung unter Lösung von Blei hervorrufen. Denkt man sich nun einen Accumulator, dessen Bleischwammplatten solche fremden Metalle enthalten, so ist es klar, dass derselbe schnell durch Selbstentladung seine aufgespeicherte Energie verlieren wird, ja, dass bei einigermassen erheblichen Mengen fremder Metalle eine normale Ladung überhaupt zur Unmöglichkeit werden muss.

Daraus folgt die Notwendigkeit der chemischen Reinheit sowohl des Bleies wie der Schwefelsäure.

Die wesentlichen Rohstoffe für die Bleiplatten sind Blei, Antimon, Bleiglätte, Mennige, Bleiorange und Bleisulfat, deren gewissenhafte Prüfung nie unterlassen werden sollte.

Zur Untersuchung des Bleimetalls schneidet man aus jedem Barren einen Schnitzel ab, schmilzt die so erhaltene Durchschnittsprobe in einem eisernen Löffel zusammen und stellt sich durch Ausgiessen der Schmelze über eine polierte Stahlplatte ein dünnes Blech her. Dieses wird an einem Platindraht in ein Becherglas gehängt, ihm ein Platinblech als Kathode gegenübergestellt und mit etwas Persulfat versetzte [illegible] %ige Schwefelsäure als Elektrolyt eingefüllt, worauf die Elektroden miteinander verbunden werden. Nach 24 Stunden ist das Bleiblech bereits mit einer starken Schicht von Bleisulfat überzogen, während etwaige Verunreinigungen wie Kupfer, Silber, Zinn in Lösung gegangen sind. Eine Probe derselben wird mit reinem Ammoniak übersättigt; sie darf keine blaue Färbung (Kupfer) zeigen; die mit reiner Salzsäure neutralisierte Lösung darf keine Trübung (von Chlorsilber) aufweisen; endlich darf eine durch mehrstündige Einwirkung von Zinkspänen präparierte neue Lösung durch Sublimatlösung nicht getrübt werden (Zinn).

Die Prüfung der Bleioxyde wird in folgender Weise vorgenommen: Eine Durchschnittsprobe wird mit Glycerinschwefelsäure vom spez. Gew. 1,2 zum Teig angerührt, und dieser auf ein Platindrahtnetz gestrichen, welches dann, lufttrocken geworden, in einer flachen Porzellanschale mit Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,10 übergossen wird. Ein passendes Diaphragma aus Pergamentpapier wird, mit [illegible] %iger Natriumsulfatlösung gefüllt und einer Zinkblechkathode versehen, darüber gehängt und durch die so gebildete Zelle 3 bis 4 Tage

[1]) [illegible], Ann. Chem. Pharm. 146, p. [illegible] 1868.

lang ein schwacher Strom geschickt. Auf der Bleioxydanode bildet sich Bleisuperoxyd, während auf dem Zinkbleche sich etwaige metallische Verunreinigungen absetzen, die abgekratzt und in gewöhnlicher Weise identifiziert werden.

Es ist indessen nicht nur auf chemische Reinheit, sondern auch auf physikalische Beschaffenheit Rücksicht zu nehmen; beispielsweise ist „Silberglätte", selbst bei vollkommener Abwesenheit fremder Metalle für Accumulatoren nicht geeignet, weil die kleinen gelben Schuppen bei der Reduktion einen wenig porösen und ungleichartigen Schwamm liefern. Je grösser aber die Porosität, um so grösser kann, unter sonst gleichen Verhältnissen, die Ladungs- und Entladungsstromdichte sein, da die Diffusion des Elektrolyts und die Absorption der Ionen um so rascher vor sich geht.

Man bestimmt daher auch das spezifische Gewicht der Bleioxyde und eventuell den Feinheitsgrad.

Zur Bestimmung des ersteren wägt man eine leere Literflasche; dann füllt man dieselbe mit dem zu untersuchenden Pulver und stösst so lange sanft auf eine Unterlage, bis das Bleioxyd, welches immer wieder bis zur Marke aufgefüllt wird, nicht mehr zusammensickert. Nach 100maligem Aufstossen pflegt sich das Volum nicht mehr zu ändern, so dass die Flasche mit Inhalt wieder gewogen werden kann, wodurch man das Gewicht eines Liters des betreffenden Oxydes findet.

Von Pulvern gleicher Feinheit ist das mit dem geringsten Volumgewicht das geeignetste.

Um den Feinheitsgrad festzustellen, siebt man eine gewogene Probe durch Seidengaze, welche pro Quadratcentimeter ca. 5000 Maschen enthält. Je feiner das Oxyd ist, um so besser. Fühlt sich das Pulver zwischen den Fingern gleichmässig weich an, so kann die Bestimmung des Feinheitsgrades unterbleiben.

Bei Bleisulfat, welches in sehr guter Beschaffenheit z. B. aus Bleinitratlösung und Schwefelsäure erhalten wird, ist, um eine schnelle Zerstörung der Bleiträger zu vermeiden, auf absolute Abwesenheit von Salpetersäure zu achten.

Zum Füllen, „Pastieren", der Bleigitter müssen diese von Fett und Staub gereinigt werden, was durch Abbürsten der Gitter mit Kalkmilch und nachfolgendes Abspülen mit Wasser geschieht. Die danach getrockneten Platten haben ein mattes, graues Aussehen.

Je nachdem die Paste aus Bleioxyd, Mennige, Bleiorange oder einer Mischung eines oder mehrerer dieser mit Bleisulfat bestehen soll, verwendet man als Bindemittel Schwefelsäure verschiedener Konzentration oder Glycerinschwefelsäure (2 l englische Schwefelsäure, 1 l Glycerin und Wasser bis zur gewünschten Dichte); selten werden Dextrin, Invertzucker, Melasse, saure Alkalisulfate u. s. w. angewendet.

Man nimmt z. B. folgende Verhältnisse[1]:

1. 4 kg Bleiglätte und 870 ccm Schwefelsäure von 1,175 spez. Gew. für 33 Plattenfüllungen.

2. 4 kg Bleiorange und 1150 ccm Schwefelsäure von 1,185 spez. Gew. für 38 Plattenfüllungen.

[1] Nach Schoop, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1894/95, p. 41.

3. 4 kg Mennige und 625 ccm Schwefelsäure von 1,185 spez. Gew. für 25 Plattenfüllungen.

4. 4 kg Bleiorange und 1130 ccm Glycerinschwefelsäure von 1,175 spez. Gew. für 36 Plattenfüllungen.

5. 4 kg einer Mischung aus ³/₄ Glätte und ¹/₄ Sulfat und 1000 ccm Glycerinschwefelsäure von 1,175 spez. Gew. für 34 Plattenfüllungen.

Da die Paste sehr schnell abbindet, dürfen nicht zu grosse Mengen auf einmal bereitet werden. Die Herstellung der Paste wie das Pastieren der Platten kann mit maschineller Hilfe geschehen, wird aber meist mit der Hand ausgeführt.

Die Herstellung der Gitterfüllungen geschieht in folgender Weise: Das zu füllende Gitter wird auf eine mattgeschliffene Glasplatte gelegt und der steife zähe Bleioxydbrei mit einem eichenen Spatel in die Maschen des Gitters gepresst. Die Platte wird abgezogen, umgekehrt auf das Glas gelegt und nun auch von der anderen Seite bestrichen, um die Paste überall möglichst gleichmässig anzubringen. Darauf werden die Platten so auf Holzgestelle gesetzt, dass die Plattenfläche senkrecht steht und auf beiden Seiten von der Luft bestrichen wird. Dem Entstehen von Rissen wird durch Walzen der frisch gefertigten Platten vorgebeugt; schwindet die Paste dennoch, so wird sie wiederholt mit Schwefelsäure getränkt.

Nach ein- bis zweitägigem Trocknen an der Luft kommen die Elektroden 12 Stunden lang in Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,05, worauf sie getrocknet werden und zum Formieren fertig sind.

Mitunter wird an Stelle der Bleioxyde auch sogleich fein verteiltes Blei zur Gitterfüllung verwendet [1]). Dasselbe wird entweder mit verdünnter Schwefelsäure zum Teig angerührt und, wie der Oxydbrei, in die Gitter eingestrichen, oder es wird trocken in die Gitterfüllung gebracht und die erforderliche Kohäsion durch nachheriges Anfeuchten der Platten zu erzielen gesucht.

Beim Formieren der auf dem einen oder anderen Wege hergestellten Platten erfährt die Masse der positiven Elektroden infolge Ueberganges zu Superoxyd eine Volumvermehrung, wobei bei unnachgiebigen Platten ein Zerreissen derselben oder ein Abbröckeln der aktiven Masse eintreten muss. Diesem Uebelstande hilft die Gitterkonstruktion von Lehmann (D.R.P. 74068; El. Anz. 1894, p. 993) u. a. ab.

Die Schwefelsäure für Bleiaccumulatoren.

Aus den im vorigen Abschnitt erörterten Gründen muss die Schwefelsäure, welche als Elektrolyt im Bleiaccumulator fungiert, chemisch rein sein; sie darf weder Metalle (Platin, Gold u. a.) noch Arsen, Chlor. Salpeter- und salpetrige Säure enthalten.

Zur Prüfung auf Chlorverbindungen verdünnt man 5 ccm der konzentrierten Säure mit 100 ccm Wasser und fügt einige Tropfen einer 20%igen Silbernitratlösung hinzu. Es darf keine sofortige Opalescenz oder gar Trübung eintreten.

Auf Arsen und Metalle untersucht man durch Vermischen von 5 ccm der konzentrierten Säure mit 100 ccm Wasser und Zufügen von

[1]) Verfahren zur elektrolyt. Herstellung von fein verteiltem Blei. Berlin. Accumul.-Fabr., vorm. E. Correns & Co.; D.R.P. Nr. 71431. 71679. 74905.

50 ccm reinem Schwefelwasserstoffwasser; es darf auch nach 12stündigem Stehen kein Niederschlag ausgeschieden sein[1].

Auf Stickstoffoxydverbindungen prüft man, indem man gleiche Volumina konzentrierte Säure und Wasser mischt und zu der heissen Lösung einen Tropfen schwacher Indigolösung fügt: die blaue Färbung darf im Laufe einiger Minuten nicht verschwinden.

Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt etwa 19% = 18° Bé = 1,14 spez. Gew.

Da die Schwefelsäure an den chemischen Vorgängen im Accumulator Anteil nimmt, so darf deren Menge, will man nicht einen hohen inneren Widerstand erzeugen, nicht zu gering sein; auf 1 Amp.-Stunde Kapazität sollen nicht weniger als 25 ccm verdünnte Schwefelsäure kommen. Je grösser die Flüssigkeitsmenge ist, um so weniger macht sich die durch die Reaktion bei der Entladung eintretende Verdünnung der Säure geltend. Für kleine tragbare Batterien, die häufig an verschiedenen Stellen gebraucht werden oder für solche, die nicht sorgfältig überwacht werden können, bringt die Anwendung der Schwefelsäure mancherlei Unannehmlichkeit mit sich. Man hat sie daher durch eine gallertartige Füllung, die aus Natriumsilikat und verdünnter Schwefelsäure hergestellt wird, ersetzt.

Bei der Herstellung der Gallerte muss auf bestimmte Vorschriften sorgsam acht gegeben werden[2]. Als Material gebraucht man Asbestfasern, Natronwasserglas und reine Schwefelsäure von 1,22 spez. Gew.

Die Asbestfasern werden erhalten, indem man Asbesttafeln zwei Stunden lang in verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,10 kocht; die Tafeln zerfallen in einen Teig, welchen man abfiltriert und mit destilliertem Wasser auswäscht.

Das Natronwasserglas muss frei von Chlor sein. Da es dieser Anforderung gewöhnlich nicht genügt, so muss es davon befreit werden. Zu dem Zwecke mischt man dasselbe in einem eisernen Gefässe, welches später gleichzeitig als Kathode dient, mit dem gleichen Volum Wasser und stellt in diese Lösung eine mit einer Mischung von gleichen Raumteilen dieser Wasserglaslösung und kaustischer Sodalösung von 1,25 spez. Gew. gefüllte Thonzelle, in welcher sich eine Eisenplatte als Anode befindet, worauf man elektrolysiert. Das Flüssigkeitsniveau muss in beiden Gefässen gleich hoch sein. Beim Einwirken des Stromes wird das Chlor an das Eisen der Anode gebunden und das gebildete Eisenchlorür durch die alkalische Lösung zersetzt, so dass nach einiger Zeit die aussen befindliche Wasserglaslösung chlorfrei ist.

Zur Darstellung der Gallerte giesst man 18 l Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,22 in ein Gefäss von Glas oder Ebonit, fügt 450 g noch feuchter Asbestfasern, die jedoch nicht mehr als 1/3 ihres Gewichts Wasser enthalten dürfen, hinzu und rührt so lange, bis die Masse möglichst homogen ist und setzt dann schnell, ebenfalls unter Umrühren 4 1/2 l der Wasserglaslösung von 1,2 spez. Gew. zu. Die Mischung, welche klar sein muss und keine festen Flocken enthalten darf, wird jetzt so lange gerührt, bis sie ein öliges Ansehen bekommt, dann werden

---

[1] Herstellung der Schwefelsäure für Accum. H. M. Sayers, Elektrotechn. Anz. 1894, 11, p. 1364 u. West. El.

[2] Schoop, Elektrotechn. Anz. 1894, p. 1021.

die Elemente, deren Platten vorher mit Säure getränkt sind, gefüllt und während 24 Stunden ruhig stehen gelassen. Während dieser Ruhezeit verdickt sich die Flüssigkeit mehr und mehr und bildet am Ende derselben eine feste Gallerte. Dieselbe behält ihre Eigenschaften lange, wenn sie durch eine Schicht verdünnter Schwefelsäure vor dem Austrocknen und Rissigwerden bewahrt wird.

Die Kapazität bleibt bis zur 400. Ladung konstant und nimmt dann langsam ab, bis sie bei der 800. auf die Hälfte gesunken ist.

Kurzschlüsse unter den Platten sind ausgeschlossen.

Ein Nachteil dieser Füllung besteht in ihrem grösseren Widerstande, der nahezu doppelt so gross ist wie der der Schwefelsäure von 1,2 spez. Gew.

Die chemische Theorie des Bleiaccumulators.

Die chemischen Vorgänge, die sich im Bleiaccumulator während der Ladung und Entladung abspielen, lassen sich leicht in die gewöhnliche Form der umkehrbaren Reaktionen bringen: Bei der Ladung wird Bleisulfat elektrolytisch einerseits in Blei, andererseits in Bleisuperoxyd übergeführt, wie folgende Gleichungen verdeutlichen:

$$PbSO^4 + H^2 = Pb + H^2SO^4$$

$$PbSO^4 + O + H^2O = PbO^2 + H^2SO^4.$$

Verfolgt man die beiden Vorgänge in den einzelnen Phasen, so beginnt die Ladung mit der Elektrolyse der Schwefelsäure, die in die Ionen 2H und SO^4 zerfällt:

$$1.\ H^2SO^4 = 2H + SO^4.$$

Das negative Ion SO^4 tritt an der positiven Platte mit dem dort befindlichen Ueberzuge von Bleisulfat unter Zuhilfenahme von Wasser in Reaktion und erzeugt Bleisuperoxyd und Schwefelsäure:

$$2.\ PbSO^4 + SO^4 + 2H^2O = PbO^2 + 2H^2SO^4.$$

Der als Ion frei gewordene Wasserstoff (1. Gleichung) wandert zur negativen Elektrode und reduziert dort das Bleisulfat zu Blei, wobei ebenfalls Schwefelsäure frei wird:

$$3.\ PbSO^4 + 2H = Pb + H^2SO^4.$$

Bei der Entladung treten die umgekehrten Vorgänge ein; an der negativen Elektrode wird der Bleischwamm unter Entbindung von Wasserstoff zu Bleisulfat:

$$1.\ Pb + H^2SO^4 = PbSO^4 + H^2.$$

Der Wasserstoff reduziert an der positiven Platte das Bleisuperoxyd zu Bleioxyd, welches dann von der umgebenden Schwefelsäure zu Sulfat verwandelt wird:

$$2.\ PbO^2 + 2H = PbO + H^2O$$

$$3.\ PbO + H^2SO^4 = PbSO^4 + H^2O.$$

Diese Theorie des Bleiaccumulators ist die gewöhnlich angenommene; indessen ist nicht zu übersehen, dass sie doch einige Schwierigkeiten zeigt; man muss den Ionen eine aussergewöhnliche Oxydations- und Reduktionskraft zuerkennen, um die leichte Reduktion und Oxydation

des Bleisulfates an den Elektroden zu Bleisuperoxyd und Bleischwamm zu verstehen.

Um über die Wirkungsweise der Bleizellen eine Aufklärung zu bekommen, welche am genauesten den Thatsachen entspricht, hat man die Elektroden und den Elektrolyt in verschiedenen Stadien der Ladung und Entladung unter Berücksichtigung der entsprechenden physikalischen Verhältnisse wie elektrischer Widerstand der Zelle, Farbe und Aussehen der Elektroden u. s. w. quantitativ analysiert. Untersuchungen von Tribe, Gladstone und Frankland führten 1883[1]) zu dem Resultate, dass sich Bleisulfat bei der Entladung in wachsenden Mengen bildete und das normale Produkt an jeder Elektrode war; diese Ergebnisse wurden 1890 von Ayrton bestätigt. Untersuchungen über die Menge der vom Elektrolyten verbrauchten Schwefelsäure aus dem spezifischen Gewichte derselben wurden von Frankland, Schenk, Farbaky, Kohlrausch, Heim, Ayrton und vielen anderen gemacht. Von diesen führten eine Reihe zur Annahme der Bildung von normalem Bleisulfat, eine andere aber zeigte erhebliche Abweichungen und wies auf die Annahme von basischen Sulfaten.

Ein zweiter Weg, der zur Aufklärung der im Accumulator sich vollziehenden Reaktionen verwendet ist, ist der thermochemische[2]), dessen Prinzip hier kurz erläutert werden mag. Fliesst ein Strom durch einen Stromkreis, so leistet er Arbeit; ist keine andere Arbeit zu verrichten, so tritt die gesamte elektrische Arbeit im Stromkreise als Wärme auf. Die Grösse dieses Effekts ist stets = Stromstärke × Spannungsdifferenz, und wird ausgedrückt durch das Volt-Amp. oder Watt. 1 Watt erzeugt 0,24 g cal., woraus sich ergibt 1 cal. = 4,16 Watt; ebenso ergibt sich als Mass für die Stromenergie 1 Volt-Coulomb, dem 0,24 g cal. äquivalent sind; also 1 g cal. = 4,16 Volt-Coulomb (Joulesche Wärme; Wärmeäquivalent, cf. S. 113).

Die Kraft eines galvanischen Elements in einer geschlossenen Kette wird so gleich der Arbeitsgrösse, deren die Gesamtheit der chemischen Aktionen fähig ist, welche durch die Einheit des Stromes in der Einheit der Zeit bewerkstelligt werden.

Bezeichnet man die elektromotorische Kraft des Elementes mit k; mit c die Wärmemenge, welche durch die Verbindung eines Milligramms einer Substanz entwickelt wird, durch α das elektrochemische Aequivalent (welches ja = ist dem Produkt aus chemischem Aequivalentgewicht und elektrochemischem Aequivalent des Wasserstoffs, das sich per Coulomb auf 0,00001038 g beläuft) dieser Substanz in Milligramm; durch γ das Joulesche Wärmeäquivalent, so wird man, wenn die Beziehungen auf die Gesamtheit der chemischen Aktionen ausgedehnt werden, haben

$$k = \alpha \gamma c.$$

Sind von diesen drei Grössen bekannt, so lässt sich die vierte berechnen.

Diese Ueberlegungen sind vielfach (l. c.) verwertet worden, um aus den thermochemischen Daten die sich im Accumulator abspielenden

[1]) Wade, Electrician 1894, p. 657. 688. 722. 855. — Frankland, Proc. Roy. Soc. London 35, 67; Elektrochem. Zeitschr. 1, 168.

[2]) Tscheltzow, Compt. rend. 100, p. 1458. — Strecker, Elektrotechn. Zeitschr. 1891.

Reaktionen aufzuklären: indessen ist man nur schwierig bei diesen Berechnungen zu der thatsächlichen elektromotorischen Kraft des Bleisammlers von 2 Volt gelangt.

Darriens ist bei seinen Studien [1]) über Accumulatoren zu der Ansicht gekommen [2]), dass beim Laden der Zellen an der positiven Elektrode Ueberschwefelsäure gebildet wird, welche die Bleioxyde und das Bleisulfat in Bleisuperoxyd überführt; sobald diese Reaktion beendet ist, soll Zerfall der freien Ueberschwefelsäure in Schwefelsäure und Sauerstoff eintreten, welch letzterer, frei werdend, das Ende der Ladung der positiven Platte anzeigt. Die Ueberschwefelsäure ist auch die Ursache für die allmähliche Zerstörung der Bleigerüste. An der negativen Elektrode sollen sich die Vorgänge so abspielen, dass an derselben Bleisuboxyd entsteht, aus dem erst secundär Bleisulfat wird, welches, durch innige Mischung mit metallischem Blei fein verteilt, leicht reduzierbar ist. Diese Theorie ist nach Elbs hinfällig, da bei der Elektrolyse von Schwefelsäure der Konzentration, wie sie sich im Accumulator findet, keine oder nur Spuren von Ueberschwefelsäure gebildet werden [3]). Eine völlig befriedigende Theorie des Bleisammlers steht jedenfalls noch aus.

Der Kupfer-Zink-Accumulator.

Der Bleiaccumulator ist nicht das Ideal eines elektrischen Sammlers, welches die Aufspeicherung eines Maximums von Energie in möglichst kleinem Raume und Gewichte verlangt. Die Energie ist proportional der Elektricitätsmenge, welche im Sammler steckt, sowie seiner elektromotorischen Kraft: die erstere ist wieder dem elektrochemischen Aequivalente der angewandten Stoffe proportional. Der erste Faktor ist in dem Bleiaccumulator sehr ungünstig gross, denn das elektrochemische Aequivalent des Bleies ist 100. So versucht man denn, andere Metalle zur Aufspeicherung von elektrischer Energie heranzuziehen; praktisch bewährt hat sich bisher nur der Kupfer-Zink-Accumulator.

Bereits im Jahre 1883 konstruierte Lalande [4]) ein Element, welches aus einer positiven Elektrode von Eisen, Kupfer, Kohle etc., umgeben von Kupferoxyd und einer negativen amalgamierten Zinkelektrode mit Kalilauge als Elektrolyten bestand. Dieses Element sollte regenerierbar, also ein Sammler sein. Die Firma Mix & Genest in Berlin [5]) stellte dasselbe in folgender Form her: Der Boden eines gusseisernen, mit Kalilauge gefüllten Gefässes in bauchiger Topfform wurde mit Kupferoxyd bedeckt und das Gefäss durch einen aus nicht leitendem Materiale hergestellten Deckel luftdicht verschlossen. An dem Deckel hing in der Kalilauge eine horizontale, amalgamierte Zinkspirale, welche die negative

---

[1]) Darriens, L'électricien 1895, p. 215. 81; 1894, p. 198. 203. 237. 321; s. a. Griscom, El. World, N. Y. 1894, p. 837 und Ch. Féry, Electricien 1894, p. 204. 340.

[2]) Darriens, Essai de Théorie chimique sur les Accumulateurs au Plomb. Bull. de la Soc. internat. des Electriciens 1892.

[3]) Elbs und Schönherr, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1. p. 470. 473; s. die Entgegnung von Schoop, Zeitschr. f. Elektrochem. 2, p. 273.

[4]) D.R.P. Nr. 22702. Lalande und Chaperon, Bull. Soc. chim. Paris 40, p. 173.

[5]) Elektrotechn. Anz. 1894, p. 706. 778; Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 109.

Elektrode bildete. Das gusseiserne Gefäss diente gleichzeitig als positive Elektrode.

Ein solches Lalande-Element, das mit 30 bis 40%iger Kalilauge gefüllt war, hatte eine elektromotorische Kraft von 0,897 Volt, welche nach einiger Zeit auf 0,806 Volt sank. Mit einer neuen Lösung betrug die Spannung 1,1 Volt, der innere Widerstand 0,0075 Ohm.

Durch die Entladung ging das Kupferoxyd in Kupfer, das Zink in Zinkoxyd, das sich in der Kalilauge löste, über. Bei der Regeneration, die durch Laden mittelst einer anderen Stromquelle vorgenommen werden konnte, trat der umgekehrte Process ein: es entstand Kupferoxyd und Zink; dieses aber scheint sich immer nur schwammförmig abgeschieden zu haben, so dass es schlecht haftete und zu Boden fiel.

Auch andere Konstruktionen hatten kein grosses Glück mit der Herstellung eines als Accumulator brauchbaren Kupfer-Zink-Elementes: bei der Ladung wurde aus der Zinkoxydkalilösung zwar Zink auf den negativen Stahldrahtgazeelektroden abgeschieden, aber die Oxydation des Kupfers, welches aus dem zu einer Platte gepressten Kupferoxyd herrührte, gelang nicht gut. Bei der Entladung lieferte ein Element 0,78 Volt Spannung, während die Ladung 1,02 Volt erforderte.

Eine grössere Batterie, die auf dem unterseeischen Boote „Gymnote" verwendet wurde, hatte bei der Entladung eine Klemmenspannung von 0,87 Volt pro Zelle. Nach vierstündigem Betriebe aber traten Kurzschlüsse und sonstige Fehler auf. Ihr Wirkungsgrad betrug 86,5% in Amp.-Stunden und 65% in Watt-Stunden.

Auf 33 kg Gesamtgewicht entfiel 1 Pferdekraftstunde, während die Accumulatoren der Electrical Power Storage Co. älterer Konstruktion ein Gewicht von 60 kg zur Abgabe einer Pferdekraftstunde benötigten.

Auch Edison verbesserte das Lalande-Element: er stellte die positive Platte aus gepresstem Kupferoxyd her, das zur Stromzuleitung mit einem Kupferrahmen umgeben war, und stellte sie zwischen zwei amalgamierte, nach unten konisch zulaufende Zinkplatten in einem mit Kalilauge gefüllten und mit einem Deckel verschlossenen Glasgefässe auf. Ein Element von 28 cm Höhe und 13 cm Durchmesser hatte eine Kapazität von 300 Amp.-Stunden; sein innerer Widerstand betrug 0,05 Ohm, seine Spannung am Anfange 0,9 Volt, nach kurzer Zeit 0,75 Volt, wobei dieselbe lange konstant blieb. Edison scheint an der Regenerierung gescheitert zu sein.

Böttcher gab der positiven Elektrode dadurch die nötige Porosität, dass er das zu Platten gepresste Kupferoxyd durch kohlenstoffhaltige Stoffe reduzierte und erst dann wieder oxydierte.

Neuerdings bringt die elektrotechnische Fabrik Umbreit & Matthes in Leipzig unter dem Namen Cupronelement ein Kupferoxyd-Zinkelement (Fig. 68) in Natriumhydratlösung in den Handel, bei welchem Zink- und Natronverbrauch sehr gering und die Oxydation der entladenen Kupferoxydplatten an einem warmen Orte in 15 bis 20 Stunden erfolgen soll. Das Element soll sich zu Laboratoriumsbatterien, galvanokaustischen Arbeiten, kleinen galvanotechnischen Anlagen und für kurz dauernde Beleuchtung eignen [1]).

[1]) S. „Das Cupronelement" von Umbreit u. Matthes, 1894. Herausgegeben von der Firma.

Vor kurzem ist ein praktisch brauchbarer Kupfer-Zinkaccumulator von der Accumulatorenfabrik Hagen i. W. probeweise eingeführt; derselbe ist nach dem Patente von Waddell, Entz & Phillips[1] gebaut. Das Patent ist erteilt auf

1. die Isolierung und Versteifung der Elektroden von Kupfer-Alkali-Zinksammlern gegen die Gefässwände durch einen ihre Seitenkanten umgebenden isolierten Draht, welcher an der Unterkante der Elektrode umgebogen ist, um letztere elastisch zu tragen und in Abstand von dem Gefässboden zu halten;

2. die Isolierung des vorher erwähnten Drahtes durch Umhüllung desselben mit einem Faserstoffgewebe und Tränkung des letzteren mit einer Lösung von Wasserglas mit kohlensaurem Kalk, zu dem Zwecke, eine widerstandsfähige und in der Sammlerflüssigkeit unlösliche Umhüllung zu erhalten.

Die negativen Platten des Waddell-Entz-Sammlers sind einfache, stark verzinnte Stahlgewebe von [illegible] mm Dicke. Die positiven Platten dagegen bestehen aus einer Art Kupferseil, die von je einem Baumwollsack umgeben sind[2]. Die ganze Anode ist aus einem Draht hergestellt, welcher aus einem festen Kupferkern und einer Lage Kupferoxyd besteht; ausserdem enthält sie ein Kupferdrahtnetzwerk, in dessen Maschen das Kupferoxyd eingebettet ist. Schliesslich ist noch eine isolierende Hülle von geflochtener Baumwolle oder einem anderen passenden Stoffe vorhanden. Von diesem Draht werden zwei Stücke genommen, nebeneinander gelegt und hierauf durch Umbiegen in der Weise zusammengefaltet, dass die einzelnen Falten eine Drahtmatte bilden, deren Stärke überall gleich der Drahtdicke ist. Die Drahtenden können entweder an der Oberkante oder in der Mitte angeführt werden.



Fig. [illegible]. [illegible]

So entsteht eine rechteckige Platte, deren Oberkante die Anschlussenden der Drähte enthält. Der Draht wird in dieser Form durch einen U-förmigen isolierten Draht festgehalten, der an den Stellen, wo er die Drahtlagen berührt, mit Garn oder dergl. festgebunden wird. Um die Matte in ihrer Ebene zu versteifen, werden zwei U-förmige, starke, isolierte Drähte über die Platten senkrecht zur Faltenrichtung geschoben. Die Schenkel dieser Drähte werden sodann durch Vernähungen derart befestigt, dass durch sie die Platte wirksam zusammengehalten wird.

Der Umrahmungsdraht ist unter der Platte zwischen den beiden starken U-förmigen, isolierten Drähten nach unten umgebogen. Derselbe soll dadurch der Platte als Fuss dienen und sie gleichmässig frei über dem Boden der Zelle tragen. Die Kupferdrähte sind mit einer Umhüllung von mit Kalk oder Wasserglas behandelter Baumwolle um-

[1] D. R. P. Nr. [illegible] vom [illegible] 189[illegible].
[2] Elektrotechn. [illegible] 189[illegible], S. 143; [illegible] I, 248.

flochten. Wenn ein solcher Draht in eine Lösung gebracht wird, welche Pottasche enthält, so wird er sehr steif und dauerhaft, da der Kalk und das Wasserglas in eine glasige, steinharte Masse verwandelt werden. Dies soll auch ganz bedeutend die Dauerhaftigkeit, sowie die Isolierfähigkeit erhöhen.

Die Elektroden hängen in einem Gefässe aus verzinktem Stahlblech.

Als Elektrolyt dient Zinkkalilauge; um dieselbe vor dem Kohlendioxyd der Luft zu schützen, sind die Gefässe luftdicht verschlossen, oder es ist wohl auch eine Oelschicht als Abschluss angewendet.

Bei der Ladung und Entladung dürften folgende chemische Vorgänge eintreten (cf. S. 94):

Entladung: Die Kalilauge verbindet sich mit dem Zink zu Dikaliumzinkoxyd

$$Zn + 2KOH = Zn(OK)^2 + 2H.$$

Der Wasserstoff verbindet sich in stat. nasc. mit dem Sauerstoff des Kupferoxyduls, wodurch dieses zu Metall reduziert wird.

$$Cu^2O + 2H = 2Cu + H^2O.$$

Ladung: Sämtliche durch die Entladung entstandenen Verbindungen werden in den Anfangszustand zurückgebracht, also

$$Zn(OK)^2 + H^2O = Zn + 2KOH + O$$

$$2Cu + O = Cu^2O.$$

Um bei der Ladung einen gut haftenden Zinkniederschlag auf der Kathode zu erhalten, ist eine Erwärmung des Elektrolyts auf ca. 50° erforderlich. Durch die Erwärmung soll bei der Ladung die Cirkulation der Zinkkalilauge vermehrt und gleichzeitig die Occlusion des Sauerstoffs durch das poröse Kupfer ohne Oxydbildung verhindert werden.

Zur Herstellung des Elektrolyten verfährt man in geeigneter Weise folgendermassen:

In dem Kupfergefässe (Fig. 69) G steht [1], an die Wandungen desselben anpassend, ein Cylinder aus Schwammkupfer K; innerhalb dieses der Zinkcylinder Z, welcher am unteren Ende auf einer Unterlage aus Magnesia aufliegt, welche denselben von dem Kontakte mit dem Kupfergefässe fernhält. Im Centrum des Zinkcylinders ist eine Stahlschraube S placiert, welche durch einen Schnurtrieb mit einem elektrischen Motor in Verbindung steht und mit veränderlicher Geschwindigkeit rotieren gelassen werden kann. Das Gefäss G steht auf einem cylindrischen Thonuntersatze, dessen Mantel mit einer Lage von Nickeldraht bewickelt ist. Ueber die ganze Anordnung ist eine Holzverschalung M gestülpt. Wenn ein Strom durch den Nickeldraht geleitet wird, erwärmt sich derselbe, und dadurch kann der ganze Apparat auf jeder gewünschten Temperatur gleichmässig erhalten werden, indem durch Regulierung der Stromstärke im Nickeldrahte dieser mehr oder weniger erhitzt wird.

---

[1]) P. Schoop, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, 131. 205. 247.

Nun wird der Elektrolyseur mit Kalilauge angefüllt, welche durch Auflösen von 1 Gewichtsteile technischen Kalihydrats in 1 Gewichtsteile destillierten Wassers erhalten wurde; der Motor wird in Gang gesetzt, wodurch sich die Flüssigkeit in cirkulierende Bewegung setzt, und nun der Strom beim Kupfer eingeleitet, und zwar soll die Stromdichte etwa 3 Amp. pro Quadratdecimeter wirksame Oberfläche des Zinkcylinders betragen. Falls die Kalilauge nicht schon beim Einfüllen eine Temperatur von 50 bis 60° C. hatte, wird sie im Apparate selbst zuerst auf diese Temperatur gebracht durch die elektrische Heizvorrichtung und mittelst dieser während der ganzen Dauer der Elektrolyse auf wenigstens 50° erhalten. Es scheidet sich am Zink Wasserstoff aus, während das Schwammkupfer in Kupferoxydul übergeht. Sobald die Hauptmenge in der Weise oxydiert ist, wird der Strom unterbrochen. Man erkennt diesen Zeitpunkt daran, dass die Klemmenspannung des Apparates nahezu 1 Volt (nicht mehr) beträgt: durch einen Minimalausschalter lässt sich die Oeffnung des Stromkreises leicht automatisch bewirken, vorausgesetzt, dass die Stromquelle eine die Klemmenspannung des Elektrolyseurs nicht zu sehr überragende elektromotorische Kraft hat. (Ein einzelner Bleisammler mit ca. 2 Volt Spannung ist gut geeignet als Stromlieferant.) Sobald nämlich die Bildung des Kupferoxyduls beinahe beendigt ist, beginnt die Weiteroxydation desselben in schwarzes Kupferoxyd, das sich spurenweise in der Kalilauge auflöst, was man besser vermeidet, um die Möglichkeit von Kupferniederschlägen auf der Zinkelektrode und damit von Lokalaktionen zu verhüten.

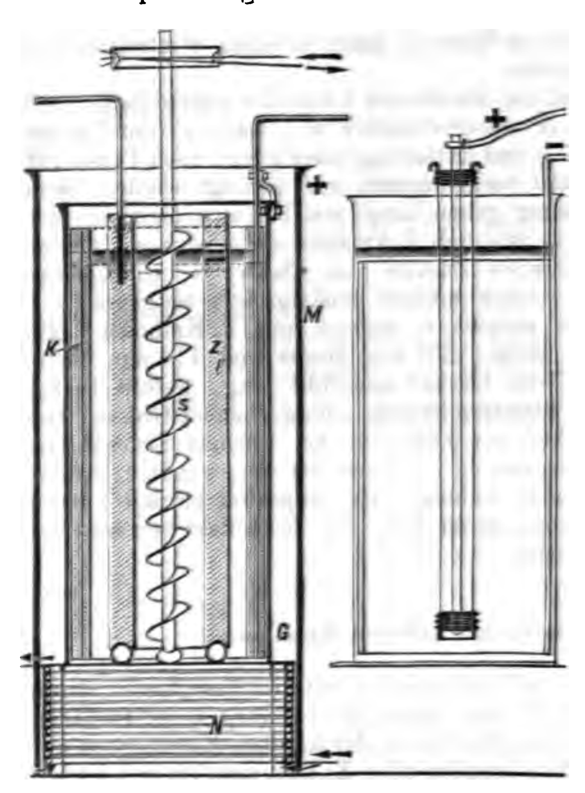


Fig. 69. Apparat zur Herstellung der Zinkkalilauge für Kupfer-Zink-Sammler.

Ist diese vorbereitende Operation beendet, so wird die Richtung des Stromes umgekehrt, so dass der Zinkcylinder Anode, die Kupferoxydulelektrode Kathode wird. Dabei wird anfangs die Stromdichte auf 5 Amp. pro Quadratdecimeter wirksame Zinkfläche und noch höher genommen: in dem Masse, als sich die Lauge mit Zink sättigt, vermindert man die Stromstärke. Die mässig rasche Cirkulation der Lauge

bewirkt, dass das Zink sich gleichmässig auflöst und dieselbe schnell und vollkommen mit Zink gesättigt wird.

Die Kupferoxydulelektrode hat zweckmässig eine solche Kapazität, dass sie als Depolarisator für eine Operation ausreicht [1]). Mit einem Aräometer überzeugt man sich von der herannahenden Sättigung und unterbricht den Strom, bevor die Trübung der Lauge beginnt.

Der Elektrolyt wird in Guttaperchagefässen aufbewahrt, und der Apparat kann wieder mit neuer Lauge beschickt werden; der Strom wird umgekehrt, das Kupfer in Oxydul übergeführt u. s. w.

Um den Elektrolyt von Verunreinigungen, wie Chlor, Schwefelsäure, Spuren von Metallen zu befreien, kann er einer elektrolytischen Reinigung unterworfen werden.

Von der Beschaffenheit des Elektrolyts hängt die regelmässige und sichere Ladung des Sammlers ausserordentlich ab. Ladung (nur bis zur Bildung von Kupferoxydul) und Entladung muss genau nach Vorschrift mit grösster Aufmerksamkeit vorgenommen und verfolgt werden, weil sonst leicht Kupfer in Lösung gehen kann, welches sich dann auf der Zinkelektrode niederschlägt, wodurch Lokalaktionen entstehen, welche die Ladung vernichten. Gewisse Zusätze zum Elektrolyt, wie Quecksilberoxyd (nach Aron) [2]) wirken solchen Schädigungen entgegen.

Jede Accumulatorzelle enthält 6 Anoden und 7 Kathoden; die Dimensionen sind 320 mm Höhe, 205 mm Breite und 110 mm Tiefe. Das Gesamtgewicht einer Zelle beträgt ungefüllt 7 kg, gefüllt 14 kg, d. i. etwa die Hälfte einer Bleisammlerzelle entsprechender Grösse. Die Spannung einer Zelle ist 0,85 bis 0,88 Volt bei offenem Stromkreise, 0,8 bis 0,7 Volt bei der Entladung, je nach der angewandten Stromstärke und dem Grade der Entladung. Die Kapazität beträgt normal 250 Ampère-Stunden, maximal deren 300. Der Nutzeffekt beträgt etwa 60 % an Volt-Ampère-Stunden.

Accumulatoren mit anderen Metallen.

Von Glatzel [3]) sind Sammler konstruiert mit Füllflüssigkeiten, deren Zersetzung beim Laden sowohl wie deren Rückbildung beim Entladen ohne Gasentwickelung vor sich geht. Er wendet folgende Elektrolyten an:

1. eine Lösung von Kupfersulfat oder Kadmiumsulfat und Ferrosulfat;
2. eine Lösung von Kadmiumchlorid und Ferrochlorid;
3. eine Lösung von Stannochlorid oder Antimontrichlorid;
4. ein Gemisch von schwefelsaurem oder salpetersaurem oder essigsaurem Kupfer mit schwefelsaurem oder salpetersaurem oder essigsaurem Mangan;
5. ein Gemisch von schwefelsaurem oder salpetersaurem oder essigsaurem Kadmium mit schwefelsaurem oder salpetersaurem oder essigsaurem Mangan;
6. ein Gemisch von Kadmiumchlorid mit Manganchlorür.

---

[1]) S. a. P. Schoop, Herstellung poröser Kupferoxydelektroden; Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, 109.

[2]) D.R.P. Nr. 38220; Centralbl. f. Elektrotechn. 1887, 9, 54.

[3]) D.R.P. Nr. 69603 vom 10. Sept. 1892 und Nr. 75143 vom 24. Aug. 1893.

Es gehen beim Laden z. B. folgende Reaktionen vor sich:

1. $\begin{cases} CuSO^4 + 2\,FeSO^4 = Cu + Fe^2(SO^4)^3 \text{ oder} \\ CdSO^4 + 2\,FeSO^4 = Cd + Fe^2(SO^4)^3. \end{cases}$

2. $CdCl^2 + 2\,FeCl^2 = Cd + Fe^2Cl^6.$

3. $\begin{cases} 2\,SnCl^2 = Sn + SnCl^4 \text{ oder} \\ 5\,SbCl^3 = 2\,Sb + 3\,SbCl^5 \end{cases}$

u. s. w.

Kehrt man die Gleichungen um, so erhält man die Vorgänge bei der Entladung.

Statt dieser Salze lassen sich auch die Alkalidoppelsalze verwenden; man kann dieselben durch Zusätze von Alkalisulfaten bezw. Alkalichloriden zu den genannten Lösungen erhalten.

Die negativen Elektroden sollen aus denjenigen Metallen bestehen, welche beim Laden zur Abscheidung kommen oder sich mit letzteren leicht überziehen lassen. Auch Kohle und Platin sind zulässig. Die positiven Elektroden sollen nur aus den letztgenannten Stoffen hergestellt werden.

Erwähnt mag noch der Accumulator von Tauleigne[1]) werden, dessen negative Kohleelektrode in einem porösen, mit Bleichlorid voll gestampften Gefässe steht, um welches die positive Kohleelektrode gestellt ist; als Elektrolyt dient eine 60%ige Lösung von Eisenchlorür. Bei der Ladung wird das Chlorblei zu Blei reduziert; das Eisenchlorür geht in Chlorid über; es entwickelt sich dabei kein Gas. Die elektromotorische Kraft des Elementes ist 1,40 Volt.

Der Antimonaccumulator von Darriens[2]) enthält als negative Elektrode Platten mit Antimonschwamm, während die positive aus Bleisuperoxyd oder aus in geeigneter Weise oxydiertem Antimon besteht. Als Elektrolyt dient mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser.

Die Vorzüge dieses Sammlers bestehen nach der Patentschrift in folgendem:

1. Das geringe Gewicht, welches die Aufspeicherung und die Abgabe derselben Energie bei geringerer Last ermöglicht.

2. Die negativen Elektroden aus Antimonschwamm können unter dem Einflusse von Lokalwirkungen keine Schwefelverbindung eingehen.

3. Infolge ihres grösseren mechanischen Widerstandes können die negativen Platten aus einem Stücke hergestellt werden, welche sich ohne Rahmen selbst tragen.

Ausserdem sind die Körper, welche unter dem Einflusse der Lade- und Entladeströme entstehen, in dem Elektrolyten unlöslich, so dass die Dauerhaftigkeit der Elektroden noch erhöht und ein guter Wirkungsgrad des Sammlers gesichert wird.

Das schwammartige Antimon lässt sich nach drei Methoden erzeugen:

1. Durch die Zersetzung eines Salzes, eines Oxydes oder einer anderen Verbindung dieses Metalls, sowohl auf elektrolytischem, wie chemischem Wege.

[1]) El. World 1894, 24, p. 14.
[2]) D.R.P. Nr. 81080 vom 3. Jan. 1894.

2. Durch die Zersetzung einer Antimonlegierung auf chemischem oder elektrolytischem Wege.

In beiden Fällen wird das schwammige Metall in Stücken beliebiger Gestalt erhalten, wobei allerdings das Produkt zuerst zusammengepresst werden muss, wenn nicht von der Legierung ausgegangen wird.

3. Durch die Fällung des Antimons aus einem seiner Salze, welches in Lösung gebracht ist, und nachherige Verdichtung des erhaltenen Niederschlages.

Diese Verfahren werden wie folgt ausgeführt:

1a) Man nimmt z. B. Antimonoxydul für die Kathode, während die Anode aus einer leitenden, in dem Elektrolyten nicht löslichen Platte besteht. Das Ergebnis wird sein, dass einerseits die Anode oxydiert und andererseits die Kathode zu Antimonschwamm reduziert wird.

1b) Man geht wiederum von Antimonoxydul aus und setzt eine Batterie aus Antimonoxydul, Zink und schwefelsaurem Wasser zusammen, worauf man kurz schliesst. Das Endresultat der chemischen Wirkung besteht in der Auflösung des Zinks in Form von Zinksulfat und in der Reduktion des Antimonoxyduls zu Antimonschwamm.

Die Verdichtung des letzteren kann durch Schmelzen oder durch Druck, eventuell unter Zuhilfenahme eines Bindemittels, bewerkstelligt werden.

2a) Man nimmt eine Legierung von Antimon mit einem anderen Metalle, welches in einer das Antimon nicht angreifenden Säure löslich ist, z. B. mit Zink oder Zinn, wobei Schwefel- oder Salzsäure Verwendung finden.

Eine Legierung von Antimon und Zinn in sehr veränderlichen Verhältnissen wird unter der Einwirkung der Salzsäure eine Lösung von Zinnchlorür ergeben, wobei das Antimon als Schwamm zurückbleibt. Der Grad der Porosität des letzteren hängt von dem Verhältnisse des Antimons zum Zink in der Legierung ab.

2b) Man stellt eine galvanische Verbindung derart her, dass die Legierung die Kathode wird: giebt man dann zur Anode irgend einen depolarisierend wirkenden Stoff, wie z. B. Bleisuperoxyd, und als Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser und schliesst unter Einschaltung eines äusseren Widerstandes den Strom, so geht das Zinn allmählich als Sulfat in Lösung. Nach mehrmals wiederholten Ladungen und Entladungen mit Auswechselung der Flüssigkeit erreicht man schliesslich die vollständige Ausscheidung des bei der Legierung zugesetzten Metalles, und das Antimon bleibt allein als Schwamm auf der negativen Elektrode.

3. Nimmt man ein lösliches Antimonsalz, z. B. das Trichlorür und bringt dasselbe in Lösung, so wird sich das Antimon aus seiner Verbindung durch Zinn, Eisen und überhaupt durch alle relativ elektropositiven Metalle ausscheiden lassen. Diese Reaktion kann sowohl auf chemischem als elektrolytischem Wege eintreten, und das Schlussergebnis ist ein äusserst voluminöser Niederschlag von Antimon, welches in der Form von Moos auftritt. Dieser Niederschlag wird zu einer geeigneten Form verdichtet, um ein festes, aber immer noch sehr schwammartiges Stück zu erhalten.

Welcher Art auch immer das Verfahren zur Herstellung des schwammartigen Antimons sein möge, so werden doch immer entweder ganze Platten erzielt, welche mit oder ohne Rahmen benutzt werden können, oder kleine Plättchen von beliebiger Form, welche auf einem leitenden Träger (Blei, Antimon etc.) auf irgend welche Weise befestigt werden können, wie z. B. mit Hilfe eines geeigneten Gitters.

Man kann auch zunächst die Zellen eines Gitters mit einem geeigneten Brei ausfüllen, welcher das zur Herstellung des schwammartigen Antimons dienende Salz enthält und durch ein geeignetes Bindemittel wie Kollodium, Glycerin oder andere harzartige Substanzen zusammengehalten wird. Man kann dem Brei durch Pressung eine grössere Dichte geben. Ist die Platte auf diese Weise fertig gestellt, so erübrigt es nur noch, das Salz mit Hilfe eines der oben angegebenen Mittel zu reduzieren.

Wenn man kleine Plättchen zur Einfügung in ein Gitter herstellt, so empfiehlt es sich, dieselben vor der Einfügung leicht zu oxydieren: man verhindert auf diese Weise den sonst leicht eintretenden Uebelstand, dass ein Teil des schwammartigen Metalls zusammenschmilzt.

Die positiven Elektroden können entweder aus Bleisuperoxyd hergestellt werden oder auch durch die Oxydation des schwammartigen Antimons selbst. Zur Herbeiführung dieser Oxydation kann man den Antimonschwamm als Anode bei Verwendung von durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser und die Kathode aus irgend einem Metalle, Kohle oder anderer leitender Masse wählen. Das entstehende Oxyd muss natürlich in dem sauren Wasser unlöslich sein.

Selbstverständlich können die Sammler mit porösen Wänden irgend welcher Art versehen sein.

Ein kurzes Wort sei dem Blei-Zink-Sammler gewidmet, der, obwohl er seit einer Reihe von Jahren in verschiedenen Konstruktionen[1]) versucht worden ist, sich noch nicht zur Dauerverwendung hat durchringen können. 1884 erbaute Regnier einen solchen Sammler: derselbe war wie ein Bleiaccumulator eingerichtet, nur standen statt der Bleischwammplatten den Bleisuperoxydplatten Zinkelektroden gegenüber. Bei einem Gewichte der Superoxydplatte von 8,2 kg, der Zinkplatte von 1,4 kg und des Elektrolyts von 4,4 kg lieferte der Sammler bei völliger Entladung mit 25 Amp. und anfänglicher Klemmenspannung von 2,36 Volt ca. 150 Amp.-Stunden.

Ein Haupthindernis für die praktische Verwendung dieses Sammlers war die Auflöslichkeit des Zinks in der Schwefelsäure auch während der Ruhe des Accumulators. Neuere Patente lösen diese Schwierigkeit durch Verwendung von amalgamierten Zinkplatten. So erhielt Meserole ein D.R.P. Nr. 41838 auf „eine Sekundärbatterie, bei welcher die mit einem elektrolytisch gebildeten Ueberzuge von Zink-Quecksilber versehene positive Elektrode und die aus peroxydiertem Blei bestehende negative Elektrode in einen Elektrolyten tauchen, der zusammengesetzt ist aus einer Lösung von Quecksilbersalzen und Zinksalzen (Sulfaten), und etwas freie Schwefelsäure enthält, und wobei die Unterlage für

[1]) Böttcher in Leipzig D.R.P. Nr. 21174 von 1882; Benjamin in New York D.R.P. Nr. 34456 von 1885; Amer. Patente Nr. 359877, 359934, 364660, 381941, 401291, 401289, 401290.

den Zink-Quecksilber-Niederschlag aus einer dünnen, mit Blei versteiften Zinkplatte besteht und die negative Bleiplatte amalgamiert sein kann".

Poincaré [1]) hat einen elektrischen Sammler konstruiert, welcher — zunächst wenigstens — nur theoretisches Interesse hat. Er verwendet Quecksilberoxydelektroden und eine Jodnatriumlösung als Elektrolyt. Die Anode bleibt dabei, wenn die Lösung hinreichend konzentriert, die Stromdichte nicht zu gross ist und die Elektrode eine etwas grössere Oberfläche hat als die Kathode, völlig blank, und das gebildete Quecksilberjodid löst sich völlig in Jodkalium auf; das bei der Ladung an der Kathode abgeschiedene Natrium wird von derselben, wenn die Temperatur nicht zu hoch steigt, fast völlig aufgenommen; der Energieverlust kann beliebig klein gehalten werden, wenn man nur eine solche Anordnung trifft, dass der Widerstand sehr klein ist. Der Nutzeffekt eines solchen Accumulators beträgt über 90 % an Quantität und fast ebenso viel an Energie. Die elektromotorische Kraft ist bei voller Ladung 1,85 Volt; die Kapazität auf 1 kg 10 Amp.-Stunden. Kurzschluss und völlige Entladung schaden dem Elemente nicht.

---

[1]) Compt. rend. 1895, 1, p. 611.

Elektrische Einheiten.

Dem elektrischen Masssysteme liegt die Anziehungskraft zu Grunde, welche eine in einem Punkt vereinigt gedachte Masse von 1 g auf eine zweite, ebenfalls in einem Punkt vereinigt gedachte Masse von 1 g in der Entfernung 1 (= 1 cm) ausübt. Diese Kraft ist die Kraft 1 (1 Dyne).

Die Einheit der Arbeit ist das Erg; dieselbe wird dargestellt durch die Arbeit, welche eine Dyne verrichtet, indem sie die Masse 1 in der Richtung der Kraft um 1 cm verschiebt.

Man führt das elektrische Mass auf die Wirkung des elektrischen Stromes auf eine Magnetnadel zurück und erhält so das absolute elektromagnetische Mass. Neben demselben waren lange noch verschiedene empirische Masse in Gebrauch; um der dadurch entstandenen Verwirrung ein Ende zu machen, hat der Kongress der Elektriker zu Paris am 21. September 1881 beschlossen, dass das absolute elektromagnetische Masssystem allgemein eingeführt und durch die Krafteinheit g — cm — sec ausgedrückt werden soll. Damit jedoch die praktischen Einheiten nicht zu klein seien, hat man statt cm den Erdquadranten 10^9 cm und statt der Grammmasse $\frac{1}{10^{11}}$ derselben als Einheiten für Länge und Masse gewählt. Als Einheit der Zeit bleibt die Sekunde, deren der mittlere Sonnentag 86400 enthält.

Ein elektrischer Strom hat, wie ein Magnet, ein magnetisches Feld, da er auch auf eine Magnetnadel, auf einen Magneten wirkt und eine magnetisierende Wirkung auf weiches Eisen ausübt. Magnetismus und Elektricität wirken nach demselben Gesetze. Denken wir uns nun einen kreisförmig gebogenen Stromleiter. in dessen Mittelpunkt sich ein Magnet vom Moment 1 befindet, so erhalten wir als die Einheit der Stromstärke denjenigen Strom, der die Flächeneinheit umfliessend, dieselbe Wirkung ausübt, wie der Magnet.

In dem praktischen Masssysteme gilt als Einheit 1 Ampère (1 Amp. = 1 A). (Die „absolute“ Einheit ist = 10 Amp.)

Die — praktische — Einheit der Elektricitätsmenge erhält man, wenn die Stromstärke 1 Amp. 1 Sek. lang in einem Leiter ist,

sie wird [illegible]
I Schm[illegible]
[illegible]
welche [illegible]
auch [illegible]
mar [illegible]
[illegible]
[illegible]
[illegible]
vor [illegible]
angel[illegible]
[illegible]
um [illegible]
[illegible]
und W[illegible]
Stromm[illegible]
Arbeit [illegible]
sich [illegible]
Die [illegible]
Zuführ[illegible]
Aequiva[illegible]

[illegible]
[illegible]
halte[illegible]
Kraft [illegible]
gilt [illegible]
[illegible]
heisst [illegible]
Kraft [illegible]
[illegible]

[illegible]

Die Einheit der elektrischen Arbeit oder des Stromeffekts ist 1 Watt = 1 Volt-Ampère (VA). Ist keine andere Arbeit zu leisten, so tritt die elektrische Arbeit im Stromkreise als Wärme auf, und zwar erzeugt 1 Watt = 0,24104 g cal., woraus sich ergiebt 1 g cal. = 4,164 Watt.

Als Mass der Stromenergie dient 1 Volt-Coloumb (VCb); dasselbe ist $= 10^7$ Erg $= \frac{1}{9,81}$ Meter-Kilogrgew. (Gravitationsmasse) und äquivalent mit 0,24104 Grammcalorien.

Geht ein elektrischer Strom durch einen Leiter, so setzt dieser dem Durchgange des Stromes einen Widerstand entgegen, welcher sich durch Umwandlung elektrischer Energie in Wärmeenergie offenbart. Diesen Widerstand w definiert man als das Verhältnis der an einem Leiterstück wirkenden elektrischen Spannung E zu der dann in dem Leiter vorhandenen Stromstärke i, also $w = \frac{E}{i}$; die praktische Einheit des Widerstandes ist 1 Ohm (1 Ω).

Den Widerstand 1 Ohm hat ein Leiter, wenn an seinen Enden die Spannung 1 Volt und in ihm die Stromstärke 1 Amp. vorhanden ist, also

$$1 \text{ Ohm} = \frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ Amp.}}.$$

Mitunter findet man den Widerstand durch die Siemens-Einheit (SE), d. h. den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bei 0°, bestimmt; es ist

$$1 \text{ SE} = 0,9434\ \Omega; \quad \text{oder} \quad 1\ \Omega = 1,06 \text{ SE}.$$

Die Einheit der Kapazität (Ladungs- oder Fassungsvermögen) heisst 1 Farad; dasselbe ist dadurch bestimmt, dass 1 Coulomb in 1 Farad 1 Volt giebt.

Die Stromdichte ist der Quotient aus Stromintensität und zur Wirkung kommender Elektrodenoberfläche, als deren Einheit das Quadratmeter oder, für kleinere Versuche, das Quadratdecimeter gilt.

$$D = \frac{\text{Amp.}}{O}.$$

Als Mass für die Elektricitätsmenge wird auch das Produkt aus der Anzahl der Amp. und der Zeiteinheit benutzt. Man drückt sie meist in Amp.-St. d. h. Ampère-Stunden aus. Es bedeutet 1 Amp.-St. diejenige Elektricitätsmenge, welche bei einer Stromstärke von 1 Amp. im Laufe von 1 Stunde einen beliebigen Querschnitt der Strombahn durchfliesst.

Als Mass für die Arbeit eines Stromes dient das Produkt aus Stromstärke, Spannung und Zeit; es wird ausgedrückt in V.-Amp.-St. oder kürzer W(Watt-)St.

Nach einer von Faraday 1836 eingeführten Bezeichnungsweise [1]) nennt man den Vorgang der Zersetzung eines Leiters durch den Strom Elektrolyse, den zerlegbaren Leiter Elektrolyt; die Eintrittsstelle des positiven Stromes Anode, die Austrittsstelle Kathode; beide

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 33, p. 301, 433, 481 ff.

Stellen führen den gemeinsamen Namen Elektroden. Die Zersetzungsprodukte heissen Ionen, und zwar der an der Anode zur Abscheidung gelangende Bestandteil des Elektrolyts Anion, der an der Kathode abgeschiedene Kation.

Die wichtigsten Gesetze.

Das Ohmsche Gesetz (1827)[1]:

$$1.\quad E = i \, . \, w,$$

d. h. die Spannung ist gleich dem Produkt aus der Stromstärke und dem Leitungswiderstande.

$$2.\quad w = a \cdot \frac{l}{q},$$

d. h. der Widerstand des Stromkreises ist direkt proportional seiner Länge und dem spezifischen Leitungswiderstande (a) des betreffenden Materials und umgekehrt proportional seinem Querschnitt.

Werden mehrere Widerstände hintereinander geschaltet, so ist der Gesamtwiderstand gleich der Summe der Einzelwiderstände.

Liegen die Widerstände aber nebeneinander, parallel geschaltet, so gelten die 1845 von Kirchhoff aufgestellten Gesetze[2]:

1. Die Summe der Stromstärken in allen denjenigen Drähten, die in einem Punkte zusammenstossen, ist gleich Null, oder die Stromstärke im Hauptdrahte ist gleich der Summe der Stromstärken in den Zweigdrähten.

2. Die Summe der Produkte der Stromstärken und der Widerstände aller eine geschlossene Figur bildenden Drähte ist gleich der Summe aller in dem betreffenden Stromkreise vorhandenen elektromotorischen Kräfte.

Enthält ein geschlossener Stromkreis keine elektromotorische Kraft, so ist die Summe der Produkte aus den Stromstärken der einzelnen Strecken mit deren Widerständen gleich Null.

Anwendungen der Kirchhoffschen Sätze: Zwei (oder mehr) nebeneinander geschaltete Widerstände haben einen Gesamtwiderstand, welcher gleich ist ihrem Produkte, dividiert durch ihre Summe.

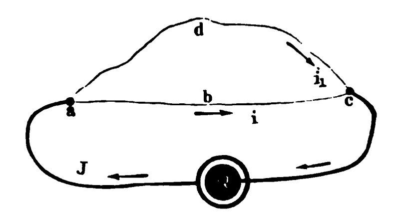


Fig. 70. Stromteilung nach Kirchhoff.

Die Stromquelle Q (Fig. 70)[3] liefere einen Strom, der ungeteilt bis a fortströme; von a gehe ein Stromteil von der Stärke i durch den Zweig abc, ein anderer von der Stärke i^1 gehe von a über d nach c. Dann folgt aus den obigen Gesetzen:

$$J = i + i^1 \quad \text{und} \quad J - i - i^1 = 0.$$

---

[1] „Die galvanische Kette, mathematisch behandelt" von D. G. S. Ohm. Berlin 1827.

[2] Pogg. Ann. Phys. Chem. 72, p. 497; 75, p. 189; 78, p. 506.

[3] Müller-Pouillet, Physik III.

Sind nun R, r, r^1 die Widerstände der Leitungsstücke aQc, abc, adc, so ist in dem Kreise abcd, in welchem keine elektromotorische Kraft vorkommt

$$ir - i^1 r^1 = 0;$$

im Kreise QabcQ, in welchem die elektromotorische Kraft E des Elementes Q herrscht, ist

$$JR + ir = E;$$

ebenso im Kreise QadcQ ist

$$JR + i^1 r^1 = E.$$

Daraus folgt

$$J = \frac{E(r + r^1)}{rr^1 + Rr + Rr^1}$$

$$i = \frac{Er^1}{rr^1 + Rr + Rr^1}$$

$$i^1 = \frac{Er}{rr^1 + Rr + Rr^1}.$$

Nennen wir den Gesamtwiderstand, welcher dem von Q ausgehenden Strome entgegengesetzt wird, W, so ist

$$W = \frac{E}{J} = \frac{rr^1 + Rr + Rr^1}{r + r^1} = R + \frac{rr^1}{r + r^1}.$$

Somit ist der Widerstand der beiden verzweigten Leiter von a bis c zusammen

$$w = W - R = \frac{rr^1}{r + r^1}.$$

Die Stromstärken der Zweige verhalten sich umgekehrt wie die Widerstände derselben.

Man kann mit Hilfe dieser Sätze durch verschiedene Kombination von wenigen gegebenen Widerständen leicht eine grössere Anzahl solcher von verschiedener Grösse bilden. Hat man z. B. n gleiche Widerstände von der Grösse r und n gleiche Widerstände von der Grösse R und ist $R = n^2 r$, so entsteht durch Hintereinanderschaltung (s. das folgende Kapitel) der ersteren ein Widerstand nr, durch Nebeneinanderschaltung der letzteren ein Widerstand $\frac{R}{n} = nr$. Hat man sich von dieser Gleichheit überzeugt, so kann man durch Umschalten die verschiedensten Widerstandsverhältnisse herstellen. Die Nebeneinanderschaltung der r gibt $\frac{r}{n}$, die Hintereinanderschaltung der R gibt nR, das Verhältnis beider ist n^4. Für n = 10 ist $n^4 = 10000$, so dass sich also mit zwei Reihen von je 10 Widerständen Verhältnisse von 1 : 1 bis 1 : 10000 in jeder Zeit kontrollierbarer Weise herstellen lassen.

F. Kohlrausch hat in dieser Weise einen Verzweigungsrheostaten konstruiert, in welchem er drei Reihen von je 10 Widerständen, zu je 1, 100 und 10000 Ohm verwendet hat [1]).

---

[1]) F. Kohlrausch, Sitzungsber. der math.-phys. Klasse der königl. bayr. der Wissensch. 1887, p. 11.

Praktische Folgerungen aus dem Ohmschen Gesetze:

1. Die Intensität des galvanischen Stromes ist in allen Teilen seiner Leitung dieselbe.

2. Die Menge der freien Elektricität auf dem Leiter nimmt von den beiden Polen nach der Mitte zu stetig ab und ist in der Mitte gleich Null. Wird der eine Pol ableitend berührt, so erhält die freie Elektricität des anderen Poles die doppelte Dichte, und diese Elektricität geht dann in stetiger Abnahme bis zum ersten Pole. Wird irgend eine Stelle des Leiters ableitend berührt, so wird die Dichte dieser Stelle gleich Null, zu beiden Seiten in gleichen Abständen sind gleiche, aber entgegengesetzte Dichten, und am gleichnamigen Pole wird die Elektricität um die Dichte der berührten Stelle vermindert, am ungleichnamigen Pole um denselben Betrag vermehrt.

3. Bei Anwendung eines Schliessungsbogens von sehr kleinem Widerstande lässt sich die Stromstärke durch Vermehrung der Elemente nicht vergrössern.

Mit der Tangentenbussole kann man sich von der Richtigkeit des Satzes leicht überzeugen; auch ist der Beweis einfach zu erbringen. Es ist nach dem Ohmschen Gesetze

$$i = \frac{e}{w + w_1},$$

wo w der innere oder wesentliche, w_1 der äussere Widerstand des Schliessungsbogens sei. Wird w_1 so klein, dass es gegen w verschwindet, so wird

$$i = \frac{e}{w}.$$

Werden nun statt eines Elementes n derselben verwandt, so ist die elektromotorische Kraft der Batterie $= ne$; der innere Widerstand $= nw$, während w_1 unverändert bleibt; wir erhalten also

$$i_1 = \frac{ne}{nw + w_1}.$$

Da w_1 gegen nw verschwindet, so ist

$$i_1 = \frac{ne}{nw}$$

und da n gegen n sich hebt

$$i_1 = \frac{e}{w},$$

also

$$i = i_1.$$

4. Bei Anwendung eines Schliessungsbogens von sehr kleinem Widerstande wächst die Stromstärke mit der Vergrösserung der Plattenoberfläche.

Beweis. Da die elektromotorische Kraft eines Elementes nur von den sich abspielenden chemischen Reaktionen, nicht aber von der Grösse der sich berührenden Flächen abhängt, so wird dieselbe durch Parallelschaltung, d. h. durch Verbindung sämtlicher Zink- und sämtlicher Kohlepole von n Bunsen-Elementen an sich nicht geändert, aber

der innere Widerstand wird n mal kleiner, weil der Querschnitt der durchströmten Flüssigkeit n mal grösser wird; es ist daher

$$i_1 = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_1},$$

und wenn w_1 verschwindet

$$i_1 = \frac{e}{\frac{w}{n}} = \frac{ne}{w}.$$

Da nun in diesem Falle

$$i = \frac{e}{w}$$

ist, so ist

$$i_1 = ni,$$

d. h. die Stromstärke wird durch n fache Vergrösserung der Platten n mal grösser, wenn der äussere Widerstand verschwindet. Wendet man also aus irgend einem Grunde einen kurzen, dicken Schliessungsdraht an, so ist eine Batterie von wenigen, aber grossplattigen Elementen am Platze.

5. Durch Vergrösserung der Platten kann die Stromintensität nicht bis ins Unendliche gesteigert werden.

Beweis. In der Gleichung

$$i_1 = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_1}$$

wird $\frac{w}{n}$ in dem Masse kleiner, als n grösser wird, so dass sein Wert schliesslich gegen den von w_1 verschwindet; daher ist das Maximum der durch Vergrösserung der Platten zu erreichenden Stromintensität gegeben durch

$$i_1 = \frac{e}{w_1}.$$

6. Bei Anwendung eines Schliessungsbogens von sehr grossem Widerstande wächst die Stromstärke mit Vermehrung der Elemente.

Beweis:

$$i = \frac{e}{w + w_1}$$

und

$$i_1 = \frac{ne}{nw + w_1}.$$

Ist nun nw gegen w_1 sehr klein, so wird

$$i = \frac{e}{w_1}$$

und

$$i_1 = \frac{ne}{w_1},$$

also

$$i_1 = ni.$$

7. Die Stromintensität lässt sich durch Vermehrung der Elemente nicht bis unendlich steigern.

Beweis:

$$i_1 = \frac{ne}{nw + w_1}$$

oder

$$i_1 = \frac{e}{w + \frac{w_1}{n}}.$$

Je grösser n wird, um so kleiner wird $\frac{w_1}{n}$, bis es schliesslich gegen w verschwindet; so ist die Grenze der durch Vermehrung der Elemente zu erreichenden Stromintensität gegeben durch

$$i_1 = \frac{e}{w}.$$

8. Bei Anwendung eines Schliessungsbogens von sehr grossem Widerstande wächst die Stromstärke nicht durch Vergrösserung der Platten.

Beweis:

$$i = \frac{e}{w_1},$$

da w gegen w_1 verschwindend klein angenommen ist. Nach paralleler Schaltung von n Elementen ist

$$i_1 = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_1}$$

$$= \frac{ne}{w + nw_1}.$$

Da nun w gegen nw_1 verschwindet, ist

$$i_1 = \frac{ne}{nw_1}$$

$$= \frac{e}{w_1}.$$

folglich

$$i_1 = i.$$

Bei grossen äusseren Widerständen hat also die Vergrösserung der Plattenoberfläche keinen Zweck, wohl aber wirkt die Zahl der Ele-

mente verstärkend auf die Stromintensität ein. Es ist in solchen Fällen also die Anwendung vieler kleiner Elemente am Platze.

9. Das Maximum der Stromstärke wird erreicht, wenn der innere Widerstand dem äusseren gleich ist.

Beweis. Es seien von einer Batterie von n Elementen je x Platten durch Parallelschaltung zu einer verbunden: dann sind nur noch $\frac{n}{x}$ Elemente vorhanden und die elektromotorische Kraft ist daher $\frac{n}{x}e$; der innere Widerstand eines Elementes, der vorhin w war, ist nunmehr $\frac{w}{x}$, daher ist er in allen Elementen $\frac{nw}{x^2}$; ist nun der äussere Widerstand w_1, so ist

$$i = \frac{\frac{n}{x} \cdot e}{\frac{nw}{x^2} + w_1}$$

$$= \frac{ne}{\frac{nw}{x} + w_1 x}$$

$$i^2 = \frac{n^2 e^2}{\left(\frac{nw}{x} + w_1 x\right)^2}.$$

Dieser Bruch wird ein Maximum, wenn der Nenner ein Minimum wird; diesem Nenner kann man die Form geben $4nww_1 + \left(\frac{nw}{x} - w_1 x\right)^2$, woraus ersichtlich, dass ein Minimum eintritt, wenn

$$\frac{nw}{x} - w_1 x = 0,$$

d. h. wenn

$$\frac{nw}{x^2} = w_1$$

ist.

10. In diesem Falle wird

$$i^2 = \frac{n^2 e^2}{4 n w w_1}$$

und

$$i = \frac{ne}{2\sqrt{nww_1}}$$

$$= \frac{e}{2}\sqrt{\frac{n^2}{nww_1}}$$

und wir erhalten endlich

$$i = \frac{e}{2}\sqrt{\frac{n}{ww_1}}.$$

für das Maximum der Stromstärke.

Ebenso ergiebt [illegible]

des Maximums für [illegible]

als Zahl der [illegible]

11. Ist ein [illegible]
nisse zum ursprünglichen [illegible]
deutend. im [illegible]

Es ist [illegible]

Durch Einsetzung [illegible]

so dass sich verhält [illegible]

welches Verhältniss [illegible]

12. Ist [illegible]
ringem Widerstand [illegible]
schränkten [illegible]
bestehen: [illegible]
Widerstand [illegible]
feinen Drahtes [illegible]

Faraday [illegible]
galvanischen [illegible]
Mengen der [illegible]
ihnen an beiden [illegible]
Verhältnisse [illegible]

Nennen wir [illegible]
zahl der [illegible]
obiges [illegible]

Jedes [illegible]
selben Elektricitätsmenge [illegible]

Die [illegible]
Elektricitätsmenge [illegible]
den oder [illegible]
wird. [illegible]

Dasselbe ist [illegible]
Grösse für alle [illegible]
werthigen: [illegible]
durch denselben [illegible]
abgeschieden werden [illegible]

$$Cu^2Cl^2 = Cu^2 + Cl^2$$
$$CuCl^2 = Cu + Cl^2.$$

Das Faradaysche Gesetz ist in der angegebenen Form nur gültig, wenn die Zersetzungszelle nur einen Elektrolyten enthält, oder wenn bei Anwesenheit mehrerer derselben nur einer zersetzt wird. In anderen Fällen, in denen, wie es bei Bädern für galvanische Niederschläge häufig der Fall ist, mehrere Elektrolyte gleichzeitig zersetzt und mehrere Bestandteile an derselben Elektrode gleichzeitig abgeschieden werden, gilt die folgende Erweiterung:

Es werden durch dieselbe Elektricitätsmenge äquivalente Summen zersetzt, und es sind die Quantitäten der aus ihnen an den Elektroden abgeschiedenen Stoffe äquivalente Summen.

Atom- und Aequivalentgewichte und elektrochemische Aequivalente.

Element	Zeichen	Atom-gewicht	Valenz	Aequi-valent-gewicht α	Elektrochemische Aequivalente für 1 Coulomb mg	für 1 Amp.-St. g
Aluminium	Al	27,0	3	9,0	0,0935	0,337
Antimon	Sb	119,6	3	39,9	0,414	1,492
Blei	Pb	206,4	2	103,2	1,071	3,852
Brom	Br	79,8	1	79,8	0,829	2,984
Calcium	Ca	39,9	2	19,95	0,207	0,746
Chlor	Cl	35,36	1	35,36	0,367	1,322
Eisen	Fe	55,87	2	27,94	0,290	1,045
"	Fe	55,87	3	18,62	0,193	0,696
Gold	Au	196,8	3	65,6	0,681	2,452
Jod	J	126,5	1	126,5	1,313	4,727
Kadmium	Cd	111,6	2	55,8	0,580	2,087
Kalium	K	39,02	1	39,02	0,405	1,459
Kobalt	Co	58,7	2	29,35	0,305	1,097
"	Co	58,7	3	19,57	0,203	0,732
Kohlenstoff	C	11,97	4	2,99	0,0311	0,112
Kupfer	Cu	63,2	1	63,2	0,656	2,362
"	Cu	63,2	2	31,6	0,328	1,181
Magnesium	Mg	24,3	2	12,15	0,126	0,454
Mangan	Mn	54,8	2	27,4	0,284	1,022
"	Mn	54,8	3	18,3	0,190	0,684
Natrium	Na	23	1	23,0	0,239	0,860
Nickel	Ni	58,6	2	29,3	0,304	1,094
"	Ni	58,6	3	19,5	0,202	0,727
Phosphor	P	30,9	3	10,3	0,107	0,385
Platin	Pt	194,4	4	48,3	0,504	1,814
Quecksilber	Hg	199,8	1	199,8	2,075	7,470
"	Hg	199,8	2	99,9	1,037	3,733
Sauerstoff	O	15,96	2	7,98	0,0829	0,298
Schwefel	S	31,98	2	15,99	0,166	0,598
Silber	Ag	107,66	1	107,66	1,118	4,025
Stickstoff	N	14,0	3	4,67	0,0485	0,175
Wasserstoff	H	1	1	1	0,0104	0,037
Wismut	Bi	208,4	4	52,1	0,541	1,948
Zink	Zn	65,1	2	32,55	0,338	1,217
Zinn	Sn	118,8	2	59,4	0,617	2,221
"	Sn	118,8	4	29,7	0,309	1,112

Nutzanwendungen obiger Gesetze.

Die elektromotorische Kraft eines Elementes ist abhängig von den in dem Elemente stattfindenden chemischen Reaktionen; sie ist daher für alle Elemente derselben Art, gleichviel wie gross die Zellen sein mögen, stets die gleiche, aber sie ist für Elemente verschiedener Konstruktionen verschieden. Die grösste Spannung der gebräuchlichen Zellen besitzt der Bleiaccumulator, dieselbe beträgt 2 Volt. Die elektromotorische Kraft eines Grove-Elementes ist 1,81 Volt; die des Bunsen-Elementes ist 1,8 Volt; die eines Leclanché 1,48 Volt; die eines Daniell 1,07 Volt, etc.

Die Leistung einer Kette ist abhängig von den Widerständen; jedes Element besitzt, wie wir sahen, einen „inneren" Widerstand, und dieser ist für verschiedene Ketten verschieden gross, er hängt vorzugsweise ab von der Natur und Konzentration des Elektrolyten, sowie von der Grösse und der Entfernung der Elektroden voneinander. Der innere Widerstand der Accumulatoren ist beispielsweise gering wegen der guten Leitfähigkeit der Schwefelsäure und der geringen Entfernung der Platten voneinander; er wächst mit zunehmender Entladung, die ja mit einer Abnahme der Konzentration der Schwefelsäure und dadurch mit einer Verkleinerung der Leitfähigkeit verbunden ist, die schneller wächst als die Verdünnung.

Der innere Widerstand eines Bunsen-Elementes ist besonders durch die Notwendigkeit der Thonzelle erheblich grösser als der des Accumulators.

Noch bedeutend grösser ist der innere Widerstand beim Daniell-Element, und zwar bedingt durch die Thonzelle und die geringere Leitfähigkeit der Kupferlösung; er wächst mit der Abnahme der Konzentration der Kupfervitriollösung und kann dadurch — wie der Accumulator — zum „plötzlichen Spannungsabfall" führen.

Bei der Verwendung galvanischer Batterien addiert sich zu dem inneren Widerstande der „äussere" Widerstand der Leitungsdrähte und der Bäder in den Versuchszellen.

Da nun nach dem Ohmschen Gesetze die Stromstärke $J = \frac{E}{W}$ ist, so wird sie um so grösser, je kleiner W ist. W, der Gesamtwiderstand, ist aber $= w + w_1$, d. h. gleich der Summe der inneren und der äusseren Widerstände. Das Bestreben muss also darauf gerichtet sein, die Widerstände zu verkleinern.

Was zunächst den äusseren Widerstand betrifft, so setzt sich derselbe zusammen aus dem Widerstande der Leitungsdrähte und dem des Bades. Da der erstere direkt proportional der Länge und umgekehrt proportional dem Querschnitte des Drahtes ist, so wird man zweckmässig nicht zu lange und nicht zu dünne Leitungsdrähte verwenden. Für gewöhnliche kleinere Versuche wählt man Kupferdrähte von 2 mm Durchmesser; man rechnet pro Quadratmillimeter Kupferquerschnitt etwa 2—3 Amp. Bei Betriebsversuchen, die mit hohen Stromstärken arbeiten und längerer Leitungen bedürfen, wird der Querschnitt entsprechend gross zu wählen sein, auch empfiehlt es sich, dafür Drähte aus elektrolytisch gewonnenem Kupfer von 59—60 Leitfähigkeit zu verwend

während für Laboratoriumsversuche Raffinadekupfer mit 52—56 Leitfähigkeit ausreicht.

Häufig wird man in die Lage kommen, die Stromstärke zu reduzieren; das geschieht durch Vergrösserung des Widerstandes durch Einschaltung von „Widerständen", die man in Form von Drähten, Drahtgewebe oder bei sehr starken Strömen von Blech aus verschiedenem Metall bezw. Metalllegierungen verwendet. In diesen setzt sich elektrische Energie in Wärmeenergie um; je dünner der Draht, um so grösser der Widerstand, um so grösser die erzeugte Wärmemenge, die bis zum Glühen und Schmelzen des Drahtes sich steigern kann. (Näheres s. im Kapitel „Widerstand".)

Der Widerstand des Bades lässt sich reduzieren durch Konzentration der Lösung, durch Verbesserung ihrer Leitfähigkeit, sei es durch Erwärmung oder Zufügung eines guten Leiters, wie einer Säure oder eines Alkali; ferner durch Vergrösserung der Elektrodenoberfläche, wodurch die vom Strom zu passierende Flüssigkeitsschicht einen grösseren Querschnitt bekommt, und endlich durch Annäherung der Elektroden aneinander, doch mit der Vorsicht, dass nie ein Kurzschluss eintreten kann.

Auch der innere Widerstand von Batterien lässt sich bis zum gewissen Grade regulieren, und zwar durch die Art der Verbindung der einzelnen Elemente zu Batterien. Man kann dabei offenbar so verfahren, dass man jeden positiven Pol der einen Zelle mit dem negativen Pole der nächsten Zelle verbindet. Man nennt sie dann „nacheinander" oder „auf Spannung geschaltet" und bezeichnet eine derartige Elementenfolge auch als „Säulenschaltung". Bei einer solchen addieren sich sowohl die elektromotorischen Kräfte, als auch die inneren Widerstände. Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft jedes Elementes mit e und den inneren Widerstand desselben mit w, so ist die Stromstärke bei einer Batterie von n Elementen

$$J = \frac{n \cdot e}{nw + w_1},$$

wo w_1 den äusseren Widerstand bedeutet. Man wird die Säulenschaltung bei grossem Aussenwiderstande anwenden, da der Effekt einer Batterie am grössten ist, wenn der Widerstand im äusseren Stromkreise gleich der Summe der inneren Widerstände der Batterie ist (s. o. S. 108).

Man kann aber auch die Elemente derart schalten, dass alle positiven und alle negativen Pole der Batterie verbunden sind; sie sind dann „nebeneinander" oder „parallel" geschaltet und wirken wie ein grosses Element. Die elektromotorische Kraft der Batterie ist gleich der eines Elementes; der gesamte innere Widerstand aber ist gleich dem eines Elementes dividiert durch die Anzahl der Elemente. Benutzen wir die obigen Zeichen, so ist

$$J = \frac{e}{\frac{w}{n} + w_1}.$$

Man wird die Parallelschaltung bei geringem Aussenwiderstande anwenden.

Schliesslich kann noch eine kombinierte Schaltung Platz greifen:

dabei werden je eine Anzahl Elemente parallel verbunden und die so hergestellten „Gruppenelemente" auf Spannung geschaltet.

Ziehen wir die Dynamonebenschlussmaschine — die ja für chemische Arbeiten allein in Betracht kommt — in den Bereich unserer Aufmerksamkeit, so müssen wir natürlich von anderen Gesichtspunkten ausgehen.

Bei den Nebenschlussmaschinen tritt, wie früher erörtert, Stromteilung ein; der Hauptstrom durchströmt den äusseren Stromkreis, ein Nebenstrom umfliesst die Elektromagnete; es ist infolgedessen eine Umkehr der Pole aus irgend welcher Veranlassung ausgeschlossen. Jede Maschine besitzt eine „Normaltourenzahl", die natürlich eine bestimmte Stromspannung erzeugt, die man „Klemmenspannung" nennt. Dieselbe kann durch Vergrösserung oder Verminderung der Tourenzahl erhöht oder herabgesetzt werden. Wird der Dynamostrom zur Arbeitsleistung verwandt, so tritt natürlich das Ohmsche Gesetz in Kraft; die „Klemmenspannung" geht in die „Betriebsspannung" über, welche von dem Widerstande abhängt. Der innere Widerstand setzt sich dabei zusammen aus dem Widerstande des Ankers A und dem Widerstande der Magnetwickelung M, die parallel geschaltet sind, so dass (s. Kirchhoffs Gesetz)

$$J = \frac{E}{w_1 + \frac{A\,M}{A + M}}$$

wird.

In ähnlicher Weise, wie man bei Batterien durch Einschaltung von Draht- oder Blechwiderständen regulierend einwirken kann, lässt sich auch die Spannung des Dynamo herabsetzen durch Einführung eines „Nebenschlussregulators" in den Nebenstrom. Durch denselben wird Drahtwiderstand in die Wickelung der Elektromagnete eingeschaltet; die Folge davon ist, dass nunmehr weniger Strom dieselben umfliesst und dementsprechend weniger induziert, so dass das magnetische Feld der Maschine schwächer wird und die Spannung sinkt.

Auch durch Aenderung des Widerstandes im äusseren Stromkreise kann man regulierend einwirken. Wird der äussere Widerstand w_1 kleiner, so wird

$$J = \frac{E}{w_1 + \frac{A\,M}{A + M}}$$

grösser, d. h. die Stromstärke wächst.

Gleichzeitig aber wird

$$E = J\left(w_1 + \frac{A\,M}{A + M}\right)$$

kleiner, d. h. die Spannung fällt. Die Arbeitsleistung der Maschine (in Watt) wächst bis zu einem Maximum, um dann schnell zu fallen bis zur Arbeitseinstellung, die beim Aussenwiderstande 0, d. h. bei Kurzschluss der Maschine, eintritt.

Diese Thatsache erklärt sich sehr einfach. Solange der äussere Widerstand gross ist gegen den inneren Widerstand der Magnetarmatur, umfliesst ein starker Strom die Elektromagnete und erzeugt ein starkes

magnetisches Feld. Je kleiner w_1 wird, um so mehr Strom wird durch den äusseren Stromkreis fliessen; um so mehr wird $\frac{A.M}{A-M}$ zur Wirkung gelangen und demgemäss wird immer weniger Strom die Elektromagnete umfliessen. Wird $w_1 = 0$, so wird auch der Strom in der Elektromagnetwickelung 0 und die Maschine ist stromlos.

Joules Gesetz. Berechnung der elektromotorischen Kraft von Elementen aus den Wärmetönungen.

Nach dem Gesetze von der Erhaltung der Energie muss überall da, wo Energie scheinbar verschwindet, eine andere, der verschwundenen äquivalente Energiemenge auftreten und ebenso muss überall, wo eine neue Energieform auftritt, ein äquivalenter Energieverlust anderwärts nachzuweisen sein. Ueberträgt man diese Erkenntnis auf die Erscheinungen der galvanischen Elemente, so muss man den Gewinn an elektrischer Energie sich entstanden denken aus dem Verluste an chemischer Energie und beide Grössen müssen einander gleich sein. Diese Folgerung scheint in der Erfahrung eine Stütze zu finden um so mehr, als sie sich auch auf scheinbar einwurfsfreie Weise aus den elektrischen Grundgesetzen und dem ersten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie ableiten lässt.

Bezeichnet man die Intensität des einen Leiter durchfliessenden Stromes mit J, die zwischen den beiden Endpunkten der Strombahn bestehende Potentialdifferenz mit Δ — beides im absoluten Masse gemessen — so ist die elektrische Energie $= J\Delta$; ist nun die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge W, so ist nach dem oben citierten Satze der Wärmetheorie

$$W = \varkappa J \Delta,$$

wo $\varkappa$ das Wärmeäquivalent der im absoluten Masse gemessenen Energieeinheit bezeichnet.

Da nach dem Ohmschen Gesetze

$$\Delta = Jw \quad (w = \text{Leitungswiderstand der Strombahn})$$

ist, so erhält man

$$W = \varkappa J^2 w,$$

welche Gleichung ausdrückt, dass die in der Strombahn entwickelte Wärmemenge proportional ist dem Quadrate der Stromintensität und dem Leitungswiderstande.

Das ist der Inhalt des Jouleschen Gesetzes, welches von Joule, Lenz u. a. für metallische Leiter experimentell festgestellt und von Joule, Becquerel, Jahn[1]) ganz allgemein auch für Elektrolyte als richtig erkannt worden ist.

Für die Konstante $\varkappa$ fand Jahn den Wert 0,2364[2]). Dieterici 0,2156.

Denkt man sich nun ein Daniell-Element, in welchem während des Stromdurchganges an dem positiven Pole Zinksulfat entsteht,

1) Wiedemann's Ann. Phys. Chem. 25. p. 65.
2) Daselbst 28, p. 26.

während am negativen Pole eine äquivalente Menge Kupfersulfat zerlegt wird, und setzt man die Menge des während der Zeiteinheit und während des Durchganges der Stromeinheit durch das Element gebildeten Zinksulfates = p, die der Entstehung der Gewichtseinheit Zinksulfat in dem Elemente entsprechende Wärmemenge = L, so ist

$$Q = p J L \text{ Cal.}$$

die von dem Elemente während der Zeiteinheit entwickelte chemische Wärme, da nach dem Faradayschen Gesetze die Menge des entstandenen Zinksulfates der Stromintensität proportional ist. Diese Wärmemenge soll nun der gesamten, in der Strombahn entwickelten Wärmemenge gleich sein. Letztere ist aber nach dem Jouleschen Gesetze

$$\alpha J^2 (R - r),$$

wenn R den Widerstand des Elementes und r den der äusseren Strombahn bezeichnet. Also erhält man

$$\alpha J^2 (R - r) = p J L$$

oder, da nach dem Ohmschen Gesetze die elektromotorische Kraft E des Elementes gleich sein muss dem Produkte $J (R - r)$

$$E = \frac{1}{\alpha} p \cdot L,$$

d. h. man müsste aus der Wärmetönung, welche dem in dem Elemente verlaufenden chemischen Prozesse entspricht, die elektromotorische Kraft des Elementes berechnen können.

Diese von Becquerel herrührende Ableitung hat allerdings eine Lücke, insofern die gesamte in der Strombahn entwickelte Wärmemenge nicht nur gleich der dem Jouleschen Gesetze entsprechenden ist, sondern dazu noch die sog. Peltier-Wärmen zu addieren sind, die an den Berührungsstellen der heterogenen Leiter ihren Sitz haben und der ersten Potenz der Stromintensität direkt proportional sind. Man glaubte indessen, diese Peltier-Wärmen vernachlässigen zu dürfen.

Uebertragen wir nun diese Betrachtung auf das Daniell-Element, in welchem sich der durch folgende Gleichung auszudrückende chemische Vorgang abspielt

$$Zn + CuSO^4 = Cu + ZnSO^4.$$

Nach den Beobachtungen von Thomsen ist

$$(Zn, O, SO^3 aq) = 106.09 \text{ Cal.},$$

$$(Cu, O, SO^3 aq) = 55.96 \text{ Cal.},$$

es beträgt daher die im Daniell-Elemente während der Abscheidung eines in Grammen ausgedrückten Atomgewichtes Kupfer (= 63.17) entwickelte Wärmemenge 106.09 — 55.96 = 50.13 Cal. Nun scheidet, wie Kohlrausch bestimmt hat, die Einheit der Stromintensität während der Zeiteinheit 0.0003281 g Kupfer ab und wir erhalten daher

$$E = \frac{50.13 \times 0.3281}{0.2364 \times 63.17} = 1.1014 \text{ Volt.}$$

Die Messung ergiebt 1,10 Volt; die Resultate stimmen also überein.

Eine ähnliche Uebereinstimmung ist für eine ganze Anzahl von Elementen gefunden worden, wie folgende Tabelle nach Thomsen ergiebt:

Kombinationen	Chemische Energie		Beobachtete elektromotor. Kraft
	absolute	relative	
Zink — Schwefelsäure + 100 aq. Kupfer — Kupfersulfat aq.	50,130	1	1
Zink — Schwefelsäure aq. Kadmium — Kadmiumsulfat aq.	16,210	0,32	0,32
Zink — Chlorwasserstoff aq. Silber — Chlorsilber	54,080	1,08	1,065
Zink — Schwefelsäure + 100 aq. Kohle — Salpetersäure	96,08	1,92	1,86
Zink — Schwefelsäure + 100 aq. Kohle — SO^3 aq. + CrO^3	99,79	1,99	1,85
Kupfer — Schwefelsäure + 100 aq. Kohle — Salpetersäure	45,95	0,92	0.88
Eisen — Eisenchlorür aq. Kohle — Eisenchlorid aq.	44,410	0,89	0,90

Bestätigen diese Kombinationen den obigen Satz, so fehlte es doch nicht an Beispielen, in welchen Theorie und Versuch zu erheblichen Abweichungen gelangten.

Durch theoretische Untersuchungen stellte Helmholtz fest, dass nur dann die gesamte chemische Energie in elektrische Energie übergeht, wenn die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur ist; steigt die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur, dann ist dieselbe grösser als die chemische Energie; sinkt die elektromotorische Kraft mit steigender Temperatur, so ist dieselbe kleiner als die chemische Energie.

Dieses Gesetz hat bei den experimentellen Prüfungen durch Jahn und durch Braun[1]) seine volle Bestätigung gefunden.

[1]) Braun, Wiedemanns Ann. Phys. Chem. N. F. 5, p. 182; 16. p. 561; 17, p. 593.

Bestimmung der elektrischen Grössen.

Die Stromstärke.

Die Stromstärke oder Stromintensität ist diejenige Elektricitätsmenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt eines Leiters fliesst. Zu ihrer Messung verwendet man einmal die Wirkung des Stromes auf eine Magnetnadel und zweitens die chemisch zersetzende Wirkung desselben.

Die Wirkung auf eine Magnetnadel ist in

Oerstedts Gesetz vom Jahre 1820 ausgesprochen[1]: Geht ein elektrischer Strom an einer Magnetnadel vorbei, so lenkt er die Magnetnadel aus dem magnetischen Meridian ab nach einer zur Stromrichtung senkrechten Richtung hin.

Die Lage des Nordpols bestimmt sich nach

Ampères Schwimmerregel[2] (1820). Man denke sich in dem Schliessungsbogen mit dem positiven Strome schwimmend, so dass man die Nadel sieht, dann hat man den Nordpol zur Linken.

Biot-Savarts Gesetz[3] (1820) stellt die Stärke der ablenkenden Wirkung fest als umgekehrt proportional dem senkrechten Abstande des Drehpunktes der Nadel vom Stromleiter.

Von elektromagnetischen Messapparaten finden Anwendung die Tangentenbussole, die Sinusbussole und Galvanometer verschiedener Konstruktion.

Um die während eines Versuches auftretende Stromstärke zu messen, muss das Messinstrument in den Stromkreis und zwar hinter die Versuchszelle eingeschaltet werden.

Die Tangentenbussole

wurde von Pouillet[4] erfunden und zum Messen von Stromintensitäten zuerst angewendet. Sie (Fig. 71)[5] besteht aus einem vertikalen Ring, welcher durch einen dicken Kupferstreifen von prismatischem

---

[1] Gilberts Ann. **66**, p. 295.
[2] Vorgel. d. Akad. d. Wiss. Paris am 2. Oct. 1820; Gilberts Ann. **67**, p. 123.
[3] Vorgel. d. Akad. d. Wiss. Paris am 30. Oct. 1820; Gilberts Ann. **66**, p. 393.
[4] Compt. rend. **4**, p. 267; Pogg. Ann. Phys. Chem. (1837), **42**, p. 281.
[5] Aus Müller-Pouillet, Physik III.

oder kreisförmigem Querschnitte gebildet wird, in dessen Mitte sich eine Bussole oder, an einem Coconfaden hängend, eine Magnetnadel über einer Kreisteilung befindet. Der Kupferring endet in die Kupferstreifen ab und cd, welche voneinander isoliert sind und Klemmschrauben zur Aufnahme der Leitungsdrähte tragen.



Fig. 71. Tangentenbussole.

Die Magnetnadel kann etwa 3 bis 4 cm lang sein, und der Ringdurchmesser 20 bis 40 cm betragen.

Die Länge der Nadel darf höchstens 1/5 des Ringdurchmessers haben; je kleiner sie im Vergleiche zu diesem ist, um so genauer ist es für unsere Messung. Je kleiner aber die Nadel ist, um so kleiner ist auch die Teilung, auf welcher man die Ablenkung abliest, wenn der Radius des geteilten Kreises gleich der halben Länge der Nadel ist. Um mit einer kurzen Nadel eine grosse Kreisteilung zu verbinden und dadurch eine bessere Ablesung zu erzielen, befestigt man an der Nadel feine, möglichst dunkel gefärbte Glasfäden, so dass sie in der Verlängerung der magnetischen Achse der Nadel liegen und bis zur Teilung hinreichen.

Ist der Boden der Bussole ein Spiegel, so ist die Ablesung leichter; man stellt das Auge dann so ein, dass die Spitze der Nadel mit ihrem Spiegelbilde zusammenfällt.

Wird der Ring in die Ebene des magnetischen Meridians gestellt, so wird von einem durch den Ring gehenden Strome die Nadel abgelenkt; die Ablenkung ist um so grösser, je stärker der Strom ist;

es ist die Stromstärke direkt proportional der Tangente des Ablenkungswinkels.

Der Beweis für dieses Gesetz ergiebt sich aus folgender Erwägung. Es wirkt auf die Nadel einmal der Erdmagnetismus m, welcher bestrebt ist, dieselbe in den Meridian zurückzuführen und zweitens die Stromintensität i, welche sie senkrecht zum Meridian zu stellen sucht. Ist der Drehungswinkel der Nadel α so gross, dass die drehenden Wirkungen, die Drehungsmomente, der beiden Kräfte einander gleich sind, so kommt die Nadel zur Ruhe. Es kommen nun aber nicht die ganzen Kräfte m und i, sondern nur deren zur Nadel senkrechte Komponenten zur Wirkung. Der Erdmagnetismus wirkt im Meridian; eine zur Nadel senkrechte Komponente desselben ist also die Gegenkathete des Ablenkungswinkels α, demnach $m \sin \alpha$.

Die Stromstärke wirkt in einer zum Meridian senkrechten Richtung, folglich steht eine zur Nadel senkrecht gefällte Linie dem Winkel $(90^0 - \alpha)$ gegenüber; diese Komponente ist demnach $= i \,.\, \sin (90 - \alpha)$ $= i \,.\, \cos \alpha$.

Die Drehungsmomente der beiden Komponenten ergeben sich aus obigen Werten durch Multiplikation mit der halben Nadellänge, also

$$\tfrac{1}{2}\, l \,.\, i \cos \alpha = \tfrac{1}{2}\, l \,.\, m \,.\, \sin \alpha$$

$$i = \frac{\tfrac{1}{2}\, l \,.\, m \,.\, \sin \alpha}{\tfrac{1}{2}\, l \,.\, \cos \alpha}$$

$$= m \,.\, \mathrm{tg}\, \alpha.$$

worin m eine für jede Bussole konstante Grösse ist, die als „Reduktionskonstante der Bussole" bezeichnet wird. Dieselbe bestimmt man, indem man zwischen Batterie und Bussole noch ein Voltameter (s. u.) einschaltet und mehrfach bei verschiedenen Stromstärken i, die durch Einschaltung von Drahtwiderständen erzielt werden, diese am Voltameter und am Ausschlagswinkel α abliest. Es ist dann

$$m = \frac{i}{\mathrm{tang}\, \alpha}.$$

Durch planmässige Einschaltung von Widerstandsdrähten kann man natürlich Stromstärke und damit Nadelausschlag skalenmässig variieren und mit Zuhilfenahme des eingeschalteten Ampèremeters auf der Kreisscheibe der Bussole eine Ampèreskala auftragen.

Richtig ist das Tangentengesetz nur für kleine Ablenkungen (etwa bis 65°) und für Nadeln, deren Länge $\tfrac{1}{5}$ des Durchmessers des Ringes nicht überschreitet, weil die Stromwirkung auf die abgelenkte Nadel nicht dieselbe wie auf die nicht abgelenkte ist und die magnetischen Teilchen in beiden Fällen eine ganz verschiedene Lage haben. Dadurch wird die Tangentenbussole nur zur Messung nicht zu starker Ströme verwendbar.

Um sie in weiteren Grenzen brauchbar zu machen, ist sie verschiedentlich abgeändert worden.

Der Apparat von Himstedt[1]) besteht aus zwei konzentrischen Kupferringen, durch welche der Strom in entgegengesetzter Richtung geschickt wird, wodurch das Drehungsmoment gleich der Differenz der beiden einzelnen Momente wird. Man kann den Apparat auch so verwenden, dass der Strom beide Ringe in demselben Sinne durchfliesst; und schliesslich auch so, dass der Strom nur einen der beiden Ringe passiert. Dadurch wird es möglich, Stromintensitäten innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu messen.

Bei einer von Oberbeck[2]) angebrachten Modifikation befindet sich die Nadel in gewisser Entfernung von dem Mittelpunkte der Ringe; es existiert so ein neutraler Punkt, in welchem die beiden von demselben Strome in entgegengesetzter Richtung durchflossenen Ringe nicht mehr auf die Nadel wirken; eine solche Tangentenbussole kann man als „Differential-Tangentenbussole" bezeichnen.

Innerhalb weiter Grenzen anwendbar ist Obachs Tangentenbussole[3]), bei welcher die Ebene des Stromkreises um eine horizontale Achse drehbar ist. Bezeichnet man mit H die Horizontalkomponente des Erdmagnetismus, mit M das magnetische Moment der Magnetnadel, mit i die Stromintensität, mit α den Winkel, um den die Ebene des Stromkreises aus der vertikalen Stellung gedreht worden ist, und mit β den Ablenkungswinkel der — kurzen — Nadel, so ist das auf die Nadel ausgeübte rückführende Drehungsmoment

$$M \, . \, H \, . \sin \beta .$$

Das vom Strome ausgeübte Drehungsmoment ist

$$\frac{2 \pi n i M}{r} \cos \beta \, . \cos \alpha ,$$

wo n die Windungszahl und r den Radius des Kreisstromes bedeutet.

Daraus folgt

$$i = \frac{r H}{2 \pi n} \, . \operatorname{tg} \beta \, . \sec \alpha .$$

Man hat es durch passende Wahl des Winkels α in der Hand, den Winkel β so zu wählen, dass er in den Bereich der grössten Empfindlichkeit fällt.

Fig. 72[4]) zeigt die Obachsche Tangentenbussole von Siemens Brothers & Comp. in London, wie sie für feinere Messungen ausgeführt wird.

Die Magnetnadel n s in der Fig. 72a ist nahe am oberen Ende einer feinen vertikalen Achse a b befestigt, welche an einem Coconfaden aufgehängt ist; das untere Ende der Achse ist durch ein kleines Kupfergewicht g gespannt; diese Vorsichtsmassregeln sind notwendig, damit sich die Nadel nicht aus der horizontalen Stellung entfernt, wenn die Ringebene gegen die Normalebene geneigt wird. Die Achse

---

[1]) Wiedemanns Ann. Phys. Chem. (1890) **41**, p. 873.
[2]) Wiedemanns Ann. Phys. Chem. (1891) **42**, p. 502.
[3]) Philos. Mag. (5) **16**, p. 77.
[4]) Kittler, Elektrotechnik **1**, p. 150.

trägt ferner den Aluminiumzeiger zz. Der Ring ist aus Rotguss gefertigt und hat einen U-förmigen Querschnitt; diese Form ist gewählt, weil das Instrument auch zum Messen elektromotorischer Kräfte bezw. schwacher Ströme verwendet werden soll, welche eine grössere Zahl



Fig. 72. Obachs Tangentenbussole.

von Windungen erfordern, die, aus Neusilberdraht hergestellt, in die Rinne des Kupfergusses eingelegt werden. Der horizontale Teilkreis für den Ablenkungswinkel β ist sowohl mit einer Grad- wie Tangententeilung versehen; die Teilung des Quadranten zur Ablesung des Winkels α besitzt ganze Grade, sowie Teilstriche an den Orten, an welchen die Sekanten durch ganze Zahlen repräsentiert werden. Ein kreisförmig gekrümmter Stahlmagnet kann seitlich am Instrumente so angebracht

werden, dass er sich über einer Kreisteilung um eine horizontale, durch seinen Schwerpunkt und die Nadelmitte gehende Achse drehen lässt (Kompensationsmagnet). Derselbe gestattet, den Reduktionsfaktor der Nadel innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu variieren, eventuell demselben einen bestimmten einfachen Wert, z. B. 1, 5, 10 etc., zu geben.

Macht man sowohl von der Verstellung der Ringebene als auch der Drehung des Kompensationsmagnets Gebrauch, so lassen sich mit einem und demselben Instrumente noch Ströme vergleichen, welche im Verhältnisse 1 : 1000 stehen. Die Schwingungen der Nadel können durch eine regulierbare Luftdämpfung aperiodisch gemacht, der

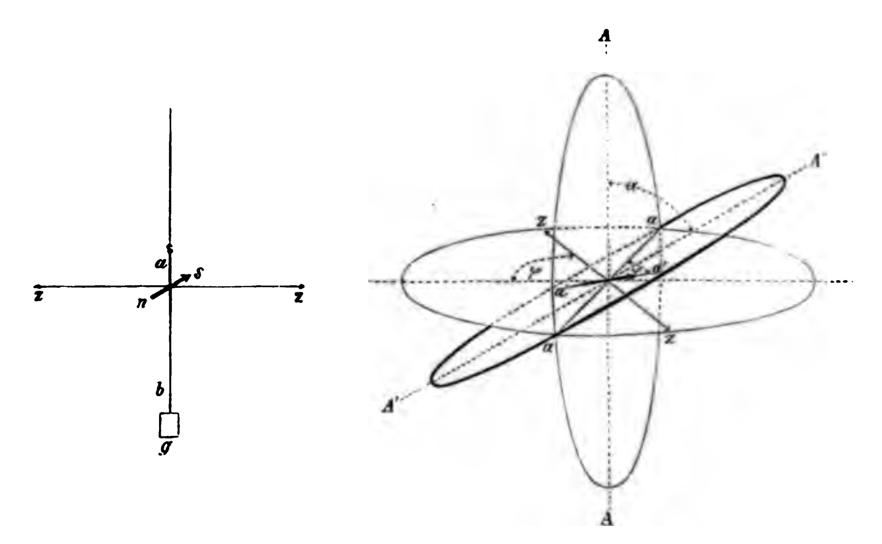


Fig. 72a. Obachs Tangentenbussole.

Ring durch eine am Fusse des Apparates angebrachte Mikrometerschraube in den magnetischen Meridian gebracht werden.

Durch Anwendung von Stromteilung lassen sich stärkere Ströme auch mittelst der gewöhnlichen Tangentenbussole messen. Dazu schaltet man dieselbe wie gewöhnlich in den Stromkreis ein und verbindet ihre Klemmschrauben noch durch einen Draht von zweckmässig gewähltem, bekanntem Widerstande. Dann geht ein Teil des Stromes durch diesen Nebenschluss und der Rest durch die Bussole; wir erhalten Stromteilung in einer geschlossenen Figur, für die die Kirchhoffschen Gesetze gelten: Die Stromintensität in der Hauptleitung J ist gleich der Summe der Intensitäten der Teilströme $i_1 + i_2$; es verhalten sich die Stromintensitäten umgekehrt wie die Widerstände $i_1 : i_2 = w_2 : w_1$. In der Gleichung ist der Widerstand im Nebenschluss und der in der Bussole w_2 und w_1 bekannt; i_1 wird an der Bussole gefunden und i_2 berechnet.

Ist der Widerstand des Nebenschlusses $\frac{1}{n}$ von dem der Bussole, so sind deren Angaben mit $n + 1$ zu multiplizieren; will man anderer-

teils $\frac{1}{n}$ des Gesamtstromes durch die Bussole leiten, so muss der Nebenschluss $\frac{1}{n-1}$ ihres Widerstandes besitzen.

Dass die Magnetnadel der Bussole bei derartigen Messungen dem Einflusse anderer Ströme entzogen sein muss, ist selbstverständlich.

Die Sinusbussole [1]

ist ebenfalls von Pouillet erfunden. Sie unterscheidet sich von der Tangentenbussole dadurch, dass die Ebene der Drahtwindungen nicht in den magnetischen Meridian festgestellt, sondern der abgelenkten Magnetnadel nachgedreht wird, bis wiederum die Nadel in die Ebene der Drahtwindungen zu liegen kommt. Es wird dann der Winkel α abgelesen, um welchen die Ebene der Drahtwindungen aus der Meridianebene herausgedreht werden musste.



Fig. 79. Sinusbussole.

Es ist hier die Stromintensität J gemäss dem Sinus des Ablenkungswinkels α [2]:

$$J = n \sin \alpha$$

von dem Reduktionsfaktor des Instrumentes [illegible].

Da bei der Sinusbussole die Pole der Magnetnadel bei der Ablesung nie ausserhalb der Ebene der Drahtwindungen liegen, so ist die Länge der Nadel hier nicht beschränkt, wie es bei der Tangentenbussole nötig ist. Daher kann die Sinusbussole auch empfindlicher konstruiert werden, weil man die Drahtwindungen beliebig der Nadel annähern kann.

Fig. 79 [3] zeigt das Instrument in einfacher Ausführung; der Winkel α wird am unteren Teilkreise abgelesen.

Fig. [illegible] zeigt eine für diese Zwecke sehr geeignete Form der Sinusbussole von Siemens & Halske, in [illegible] Messingringe [illegible] gebrachten Rahmen [illegible] zwei [illegible] Drahtwindungen [illegible] die eine Einteilung [illegible]

[1] [illegible] 27.
[2] [illegible] 1872.
[3] [illegible]

16 Windungen in dem Rahmen R eingelegt ist und dessen Enden mit den Klammern K^I und K^{IV} verbunden sind. Ausser diesem ist dann noch ein dünnerer, ungefähr 0,25 mm dicker Draht mit ca. 1000 Windungen in den Rahmen eingelegt und seine Enden sind an den Klammern K^{II} und K^{III} befestigt.

Der Kreisrahmen R ist in die kreisrunde Messingplatte P eingesetzt, welche in die den Teilkreis T tragende Platte Q konisch ein-



Fig. 74. Sinusbussole von Siemens & Halske.

gedreht ist und in derselben durch die Elfenbeinknöpfe h gedreht werden kann. Auf derselben Platte steht die Bussole M mit dem Teilkreise T^I.

Auf der Magnetnadel (Fig. 75) ist rechtwinklig zur Nadelachse der Index i i befestigt.

Galvanometer.

Deutlicher als bei der Tangentenbussole und schon bei einem schwachen Strome erkennbar wird die Ablenkung der Magnetnadel mit einer astatischen Doppelnadel, welche aus zwei ganz gleichen, in entgegengesetzter Richtung parallel miteinander verbundenen Nadeln besteht, die daher von dem Erdmagnetismus zwei ganz gleiche, aber entgegengesetzte Wirkungen erfahren, welche einander aufheben.

Noch deutlicher wird die Wirkung, wenn der Schliessungsdraht um die Nadel vielfach herumgeht, weil schon jeder der vier Teile einer Windung in demselben Sinne auf die Nadel wirkt. Da die Wirkung auf die Nadel hierdurch vervielfacht wird, so nennt man eine mit Windungen versehene Nadel Multiplikator (1821). Eine zum Messen eingerichtete Verbindung einer leicht drehbar aufgehängten astatischen Nadel mit dem Multiplikator bildet das Galvanometer, das zuerst von Nobili[1]) konstruiert ist.

In der Regel dienen die Galvanometer nicht zum Messen von Stromstärken, sondern zum Nachweise der Existenz sehr schwacher Ströme. Indessen sind sie natürlich auch zum Messen namentlich schwacher Ströme geeignet, da sie ebenfalls dem Tangentengesetz folgen. Für Ablenkungen über 20° allerdings findet zwischen Stromstärke und Tangente des Ablenkungswinkels Proportionalität nicht mehr statt; dann muss vielmehr der Galvanometerkreis auf praktische Weise von, der Stärke nach, bekannten Strömen graduiert werden.

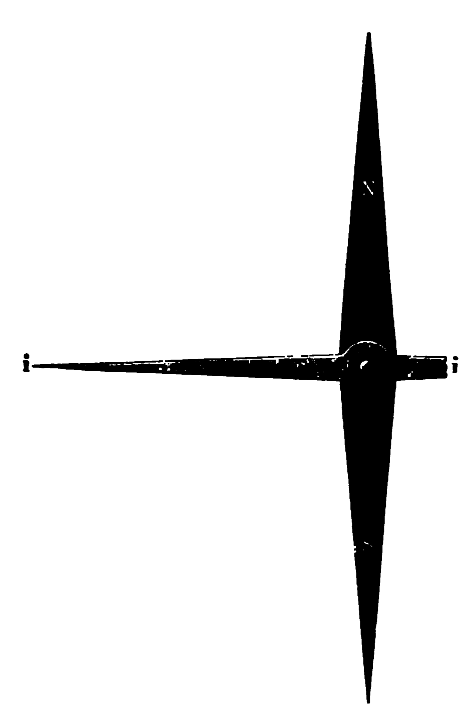


Fig. 75. Magnetnadel zur Sinusbussole.

Bei solchen Galvanometermessapparaten findet sich in der Regel eine Vorrichtung, welche die Magnetnadel schnell in die Ruhelage kommen lässt. Diese „Dämpfung der Schwingungen" kann durch Vergrösserung des Luftwiderstandes, etwa durch Anbringung von Papierfähnchen an den Aufhängedraht[2]), dann aber auch dadurch bewirkt werden, dass man die Nadel mit einem Kupferleiter umgiebt[3]), welcher den Kern der Spule bildet; in der Kupferhülse entstehen nämlich Induktionsströme, welche durch die elektrodynamische Anziehung der Bewegung der Magnetnadel entgegenwirken. Stets nehmen die Amplituden der Schwingungen in geometrischer Progression ab. Bei aufeinander folgenden Schwingungen a^1, a^2, a^3, a^4 ... ist

$$\frac{a^1}{a^2} = \frac{a^2}{a^3} = \frac{a^3}{a^4} = \ldots = e^{\alpha},$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen, α das als Mass der Dämpfung geltende „logarithmische Dekrement der Schwin-

[1]) Biblioth. univers. 29, p. 119; s. a. Pogg. Ann. Phys. Chem. (1826) 8, p. 338.
[2]) Cf. A. Töpler, Pogg. Ann. Phys. Chem. 149, p. 416.
[3]) Arago, Ann. Chim. Phys. 1824, p. 363 und 1825, p. 325.

gungen" ist; dasselbe ist eine Grösse von positivem Wert. Ist die Schwingungsdauer ohne Dämpfung t, die mit Dämpfung t^1, so ist

$$t^1 = t \cdot \sqrt{\frac{\pi^2 + \alpha^2}{\pi^2}}.$$

Von den zahlreichen, in den letzten Jahren zur Strommessung konstruierten Galvanometern sei das

Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske

beschrieben (Fig. 76 und 77)[1]). Dasselbe besteht aus zwei vertikal gestellten Multiplikatorgewinden, zwischen welchen an einer Spiralfeder

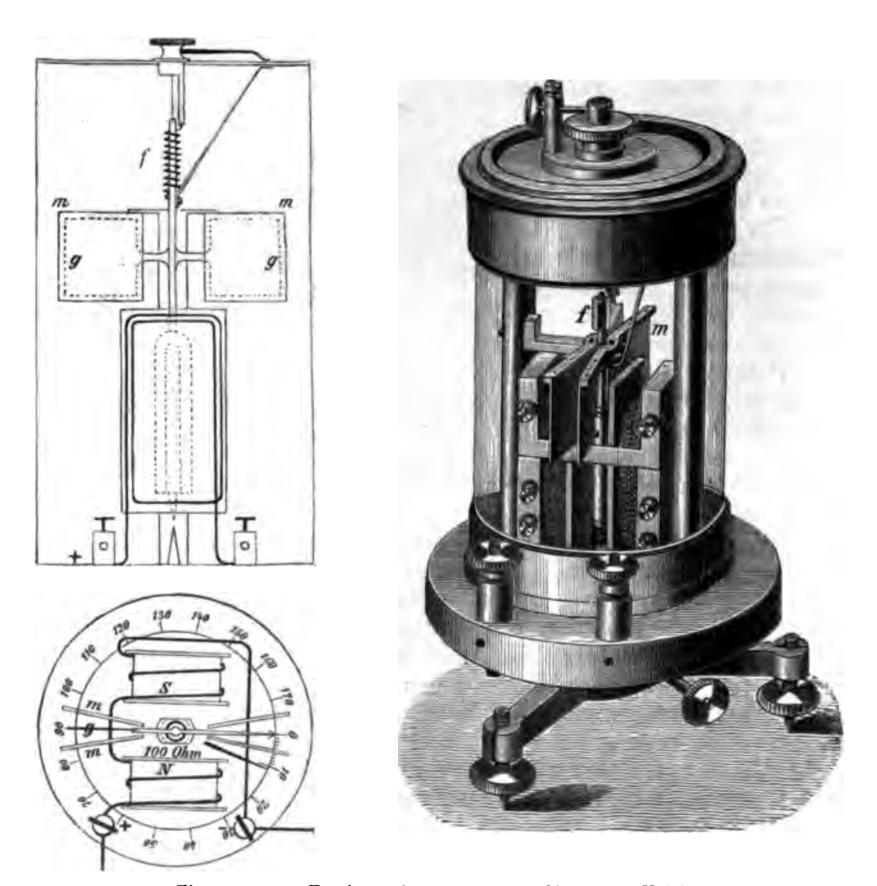


Fig. 76 u. 77. Torsionsgalvanometer von Siemens & Halske.

ein Glockenmagnet hängt; die Dämpfung wird dadurch, dass der Magnet in der cylindrischen Bohrung einer Kupfermasse schwingt, eine so vollständige, dass die Schwingungen der Nadel aufgehoben werden und

[1]) Aus Kittler, Elektrotechnik 1, p. 155.

die Bewegung eine aperiodische wird. Die Feder des Glockenmagnetes trägt einen horizontalen Zeiger, welcher unterhalb der das Gehäuse bedeckenden Glasplatte auf einem Teilkreise spielt, so dass dessen Rand von oben beobachtet werden kann. Die obere Befestigungsstelle der Spiralfeder selbst ist aber ebenfalls um dieselbe Achse mittelst eines von aussen zugänglichen Knopfes drehbar, und diese Drehung durch einen eigenen Zeiger abzulesen. Beide Zeiger stehen auf 0, so lange kein Strom geht; sobald Strom vorhanden ist, wird der Magnetzeiger abgelenkt. Diese Ablenkung wird aber nicht beobachtet, vielmehr misst man den Drehungswinkel, um welchen man den Spiralzeiger in entgegengesetzter Richtung drehen muss, um den Magnetzeiger wieder auf 0 zu bringen. Diesem Torsionswinkel ist innerhalb weiter Grenzen die Stromstärke proportional.

Das Instrument wird in zwei Empfindlichkeitsgraden hergestellt.

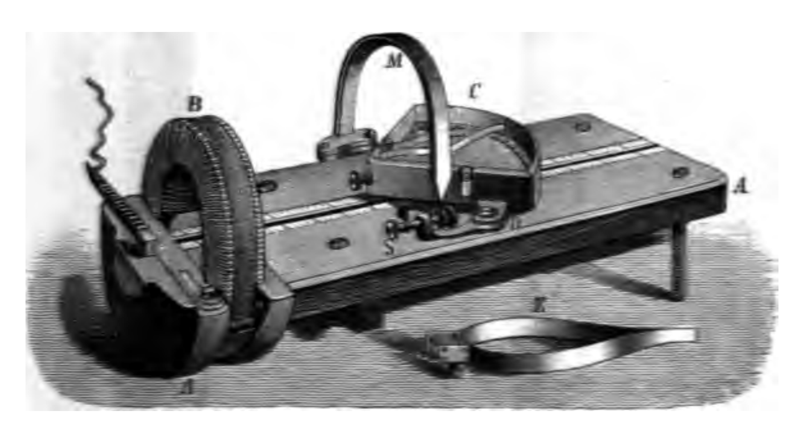


Fig. 76. Ampèremeter von Thomson.

Bei den Instrumenten für schwächere Ströme beträgt der Widerstand des Multiplikators 100 Ohm; ein Teilstrich des Kreises entspricht dann 0,0001 Amp.

Bei den Instrumenten für stärkere Ströme beträgt der Widerstand des Multiplikators = 1 Ohm, so dass ein Teilstrich des Kreises 0,001 Amp. entspricht.

Bei beiden Instrumenten kann man durch Einschaltung von Zusatzwiderständen = $^1/_9$ Ω bezw. $^1/_{99}$ Ω bezw. $^1/_{999}$ Ω die Empfindlichkeit um $^1/_{10}$ bezw. $^1/_{100}$ bezw. $^1/_{1000}$ reduzieren, so dass dadurch z. B. bei dem Galvanometer für stärkere Ströme 1 Strich der Teilung 0,01 bezw. 0,1 bezw. 1 Amp. anzeigt.

Der grösste Torsionswinkel beträgt 170°, so dass diese Galvanometer zum Messen von Stromintensitäten zwischen 0,0001 und 170 Amp. verwendet werden können.

Die für den Gebrauch der Apparate notwendigen Zusatzwiderstände sind denselben entweder in besonderen Kästen beigegeben oder auch in denselben selbst untergebracht.

Technische Galvanometer; Ampèremeter.

Um jeden Augenblick die Betriebsstromstärke kontrollieren zu können, schaltet man stets zwischen Stromquelle und Zersetzungszelle

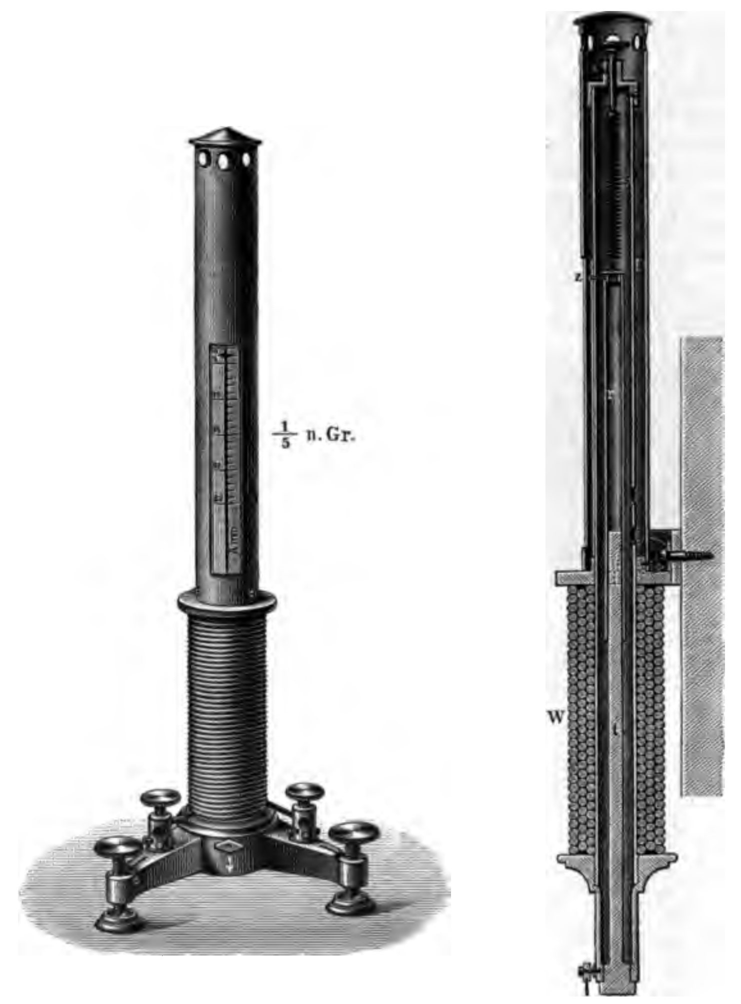


Fig. 79 u. 80. Federampèremeter von Kohlrausch.

ein Ampèremeter, d. h. ein Galvanometer mit empirisch angefertigter Ampère-Skala in die Leitung ein.

Das Ampèremeter von Thomson, verfertigt von Breguet in Paris ist für starke Ströme (Fig. 78)[1]. Eine Holzplatte A trägt einen Kupferreif B und ein Magnetometer C, welches in einem Falze in der Richtung der Achse des Kupferreifens verschoben werden kann. Die Magnetometernadel setzt sich zusammen aus vier magnetischen Stahl-

[1]) Aus Wallentin, Mod. Elektr.

stäbchen, die in einen Aluminiumzeiger auslaufen, welcher über einer den Tangenten der Deviationen entsprechenden, auf Spiegelglas befindlichen Teilung spielt. Der Zeiger stellt sich auf den Nullpunkt der Skala ein, wenn die Ebene des Ringes im magnetischen Meridian liegt.

Ueber der Magnetnadel kann ein krummer Magnet angebracht werden; dadurch erreicht man eine Kompensation der örtlichen Schwankungen des magnetischen Feldes der Horizontalkomponente des Erdmagnetismus, indem dessen Wirkungen durch ein starkes Feld eines permanenten Magneten unterstützt werden.

Die Einstellung des Zeigers auf den Nullpunkt der Skala geschieht durch Drehen der Scheibe s.

Die Empfindlichkeit des Instrumentes lässt sich durch Verschiebung des Galvanometers von dem zur Stromzufuhr dienenden Kupferringe verändern; die neben dem Falze angegebenen Zahlen geben die Deviation für 1 Amp. an, wenn die Gesamtintensität des Feldes = 1 ist, und wenn man die Vorderkante des Magnetometers auf diese Stelle bringt.

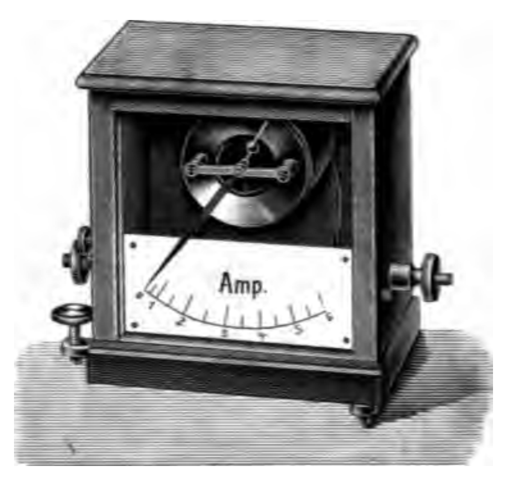


Fig. 81. Dosenampèremeter von Hummel.

Das Federampèremeter von F. Kohlrausch[1]) wird von der Firma Hartmann & Braun in Frankfurt a. M. für verschiedenste Stromstärken hergestellt. Es beruht auf der Eigenschaft einer vom Strome durchflossenen Drahtspule, eines sog. Solenoids, einen Cylinder oder eine Röhre aus weichem Eisen in der Richtung der Achse in sich hineinzuziehen (Fig. 79 und 80)[1]).

Der Hohlcylinder r hängt an der Stahldrahtspirale s und wird, wenn durch die Windungen W des Solenoids ein Strom fliesst, vorübergehend magnetisiert und über den Führungsstab t nach abwärts gezogen, bis durch die Ausreckung der Feder Gleichgewicht erzielt ist. Der Zeiger z macht die Bewegung mit und gleitet dabei über einer empirisch festgestellten vertikalen Skala, welche durch eine Umhüllungsröhre mit Glimmerfenster geschützt ist. Neben der Skala ist noch eine Millimeterskala aufgetragen.

Das Instrument besitzt Luftdämpfung, indem sich der eingezogene Hohlcylinder über einen Holzkern schiebt.

Schliesslich sei noch das in verschiedener Form viel angewandte Dosenampèremeter von Hummel[2]) genannt. Dasselbe (Fig. 81)[3]) besteht aus einem horizontal liegenden Solenoid und einem excentrisch angebrachten, ebenfalls horizontal in Spitzen gelagerten, dünnen, gebogenen

[1]) Elektrotechn. Zeitschr. 1884, p. 13.
[2]) Centralbl. f. Elektrotechn. 1884, 6, p. 770.
[3]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

Eisenblech, welches mit einem langen, vor einer Skala spielenden Zeiger verbunden ist. Das Gewicht des Eisenblechs ist durch den Zeiger nahezu ausbalanciert, so dass die Empfindlichkeit des Apparates ziemlich gross ist.

Voltameter.

Die Voltameter sind Intensitätsmesser, welche auf der Zersetzung chemischer Verbindungen durch den elektrischen Strom beruhen. Ihre Anwendbarkeit ergiebt sich aus Faradays elektrolytischem Gesetze (s. o.). Das älteste derartige Instrument ist das 1834 von Faraday[1]) angewandte und in verschiedensten Konstruktionen ausgeführte

Knallgasvoltameter[1]),

dessen gewöhnliche Form eine graduierte Röhre mit eingeschmolzenen, am unteren Ende befindlichen gerillten Platinblechen ist, zwischen welchen 20%ige Schwefelsäure (spez. Gew. 1,14) zersetzt wird. Ein Strom von 1 Amp. entwickelt in der Minute 10,44 ccm Knallgas, gemessen bei 0° und 760 mm Druck. Fig. 82[2]) zeigt ein Knallgasvoltameter von Kohlrausch.

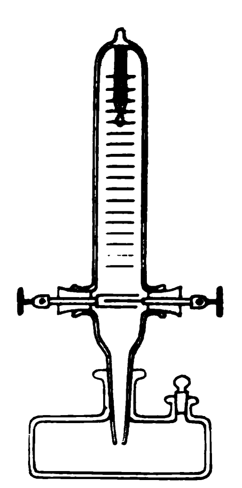


Fig. 82. Knallgasvoltameter.

Der grossen Bequemlichkeit, welche die Anwendung des Knallgasvoltameters bietet, stehen eine Reihe Nachteile gegenüber, welche den Gebrauch des Apparates zu Strommessungen ziemlich ausschliesst. Da ist zunächst die hohe Spannung, welche der Apparat erfordert, die je nach der Grösse desselben 1,7 bis 2,5 Volt beträgt, und der dadurch verursachte Stromverlust für den Versuch zu erwähnen: dazu kommt die Löslichkeit des Knallgases in der verdünnten Säure, welche die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt; die Notwendigkeit der Stromunterbrechung zur Feststellung des Knallgasvolumens, sowie endlich die Notwendigkeit, die Messröhre öfter nachzufüllen.

Diese Umständlichkeiten und Fehlerquellen veranlassten Bunsen, die Volumbestimmungen durch Gewichtsbestimmungen zu ersetzen. Sein Voltameter ist eine kleine mit zwei Platinelektroden versehene Flasche, welche durch ein mit konzentrierter Schwefelsäure beschicktes Röhrchen zum Trocknen des entweichenden Knallgases geschlossen ist. Der Gewichtsverlust dieses 20%ige Schwefelsäure haltenden Apparates nach dem Durchgange des Stromes ergiebt die Menge des zersetzten Wassers. 0,5363 mg Knallgas entspricht 1 ccm.

Weit zweckmässiger ist es, die Ablagerung von Metallen aus Lösungen ihrer Salze an der Austrittsstelle des Stromes zur Messung seiner Intensität zu benutzen.

---

[1]) Phil. Transact. für 1834; 7. Reihe der Exper. Unters. über Elektric.; s. Jacobi, Pogg. Ann. Phys. Chem. (1839), 48, p. 26.

[2]) Aus Kittler, Elektrotechnik 1.

Silbervoltameter.

Von den Metallvoltametern ist Poggendorffs Silbervoltameter das genaueste, weil die durch den Strom abgeschiedene Menge Silber relativ gross (1 Amp. scheidet in der Minute 0,06708 g Silber ab) und daher, selbst bei schwachen Strömen, leicht genau zu wägen ist. Die Anordnung des Apparates nimmt man geeigneterweise in derselben Weise, wie bei der analytischen Metallabscheidung durch Elektrolyse nach Klassen vor (s. u. II. Teil d. B.). Eine Platin- oder Silberschale dient als negative, ein Silberstift oder ein oben und unten offener



Fig. 83. Silbervoltameter.

Hohlcylinder als positive Elektrode, und als Elektrolyt eine 15- bis 30%ige neutrale Silbernitratlösung. Beim Stromdurchgange wird der positive Silberpol aufgelöst; damit sich von demselben nicht Teilchen ablösen und in die Schale fallen können, wird er mit einem feinen Leinwandläppchen umgeben oder ihm ein kleines Glasschälchen untergehängt.

Nach beendigter Stromwirkung wird die Schale geleert, gut ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Fig. 83[1]) zeigt als Beispiel eine Form des Silbervoltameters.

Es steht auch nichts im Wege, dem Apparate dieselbe Form zu geben, wie dem unten beschriebenen Kupfervoltameter; als Anode dient dann ein Silber-, als Kathode ein Platinblech.

Die Anwendung des Silbervoltameters erfordert Aufmerksamkeit, weil das Silber sich leicht krystallinisch abscheidet und dann nicht fest haftet, so dass leicht Verluste entstehen können.

---

[1]) Aus Kittler, Elektrotechnik 1.

Kupfervoltameter [1].

Das Kupfervoltameter besteht aus zwei — bezw. bei starken Strömen drei — Kupferplatten, von denen die eine dünn gewählt und als Kathode, die andere — bezw. die beiden anderen zu beiden Seiten der Kathode angeordneten — dicker genommen und als Anode verwendet wird. Die Elektroden hängen in Kupfervitriollösung, deren Zusammensetzung nach Oettel [2]) geeigneterweise in folgendem Verhältnisse gewählt wird:

15 g krystallisiertes Kupfervitriol,
5 g konzentrierte Schwefelsäure,
5 ccm Alkohol,
100 ccm Wasser.

Die Kathode wird vor und nach dem Versuch gut getrocknet und gewogen; das niedergeschlagene Kupfer muss fest anhaften und hellrot aussehen.

Leicht ersichtlich ist, dass während des Versuches für gleichmässige Zusammensetzung der Kupferlösung Sorge zu tragen ist. Man erreicht das durch Umrühren oder Einleiten eines indifferenten Gasstromes.

Durch einen Strom von 1 Amp. wird pro Minute 0,0197 g Cu an der Kathode abgeschieden.

Um die mittelst der beschriebenen Voltameter gemessenen Stromstärken miteinander vergleichen zu können, diene folgende Reduktionstabelle:

ccm Knallgas bei 0° u. 760 mm	mg Wasser	mg Kupfer	mg Silber
1	0,5363	1,889	6,432
1,865	1	3,622	11,990
1,5294	0,2839	1	3,405
0,1555	0,0834	0,2937	1

Alle Voltameter geben die durchschnittliche Stromstärke während der Zersetzungszeit; sie stehen deshalb den magnetischen Messinstrumenten nach, welche die Stromstärke in jedem Augenblicke des Messens anzeigen.

Beachtenswert ist die Beobachtung von Chassy [3]), wonach bei einer Stromstärke von 100 Amp. auf 1 qm eine gesättigte Kupfersulfatlösung bei 100° einen schön roten, eigentümlich blau angelaufenen Niederschlag lieferte, welcher aus kleinen, roten, kubischen und oktaedrischen Krystallen von Kupferoxydul bestand; bei einer Erniedrigung der Temperatur erscheint allmählich Kupfer an Stelle des Oxyduls. Bei ca. 40° und darunter wird nur Metall abgeschieden, ebenso wenn die Stromdichte und wenn die Konzentration der Lösung herabgesetzt wird.

---

[1]) Cf. Hammerl, Wien. Akad. Ber. 1883, 2, p. 278.
[2]) Chem. Ztg. 1893, p. 543.
[3]) Compt. rend. 1894, p. 271.

Ampère-Stundenzähler

sind Apparate, welche die während einer beliebigen Zeit durch den Stromkreis geflossene Elektricitätsmenge anzeigen. Zur Konstruktion solcher Instrumente lässt sich wiederum sowohl die chemische als die elektromagnetische Wirkung des Stromes benutzen.

Im ersteren Falle können wir z. B. ein Kupfervoltameter verwenden. Da durch einen Strom von 1 Amp. in einer Stunde auf der Kathode 1,182 g Kupfer abgeschieden wird, so erhalten wir dadurch den Wert für eine Amp.-Stunde als Grundlage der Messung. Der erste derartige Amp.-Stundenzähler stammt von Edison; derselbe benutzte als Elektroden Zinkplatten, als Elektrolyten Zinkvitriol. Die ungenügende Genauigkeit und die Unbequemlichkeit der Wägung haben indessen die Aufgabe der Verwendung dieses Apparates herbeigeführt.

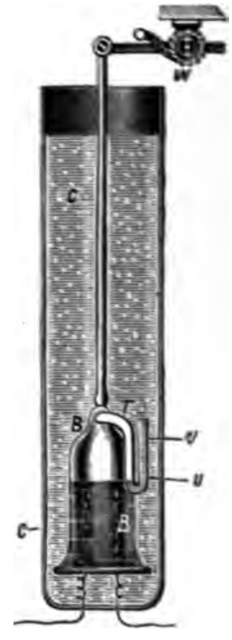


Fig. 84. Waterhouse-Elektricitätsmesser.

Neuerdings sind für Gleichstromanlagen selbstthätig registrierende Elektricitätszähler konstruiert worden, welche auf elektrolytischem Prinzipe gegründet sind. Einige derselben mögen hier Platz finden.

Der Waterhouse-Elektricitätsmesser (Fig. 84)[1]) besteht aus der Zersetzungszelle C, durch deren Boden die Platinelektroden unter die mit Heberrohr T versehene Glocke B geführt sind; als Elektrolyt dient 12%ige Schwefelsäure. Hat sich nun während des Betriebes die Glocke mit so viel Gas gefüllt, dass die Flüssigkeit im Heberrohre bis zum Niveau u zurückgedrängt ist, so wird die ganze in der Glocke befindliche Gasmenge durch dieses Rohr entweichen. Das Heben der Glocke während der Gasansammlung und das Sinken derselben während des Entleerens wird durch ein Hebelwerk auf eine Registriervorrichtung W übertragen.

Um nun unabhängig zu sein von elektrischen Verschiedenheiten des Widerstandes in der Zelle, sind zwei solche Apparate in Verbindung derart, dass sie, wenn kein Stromverbrauch stattfände, in ihrer zählenden Wirkung sich aufheben würden, bei Stromverbrauch aber die Differenz ihrer einzelnen Zählungen zur Aufzeichnung gelangt.

Das nachstehende Schema (Fig. 85) soll den elektrischen Teil des Zählers erläutern: E ist die Elektricitätsquelle; L sind Bäder oder Lampen; R ist ein kleiner Widerstand in der Hauptleitung N und P ist der positive Leitungsdraht. Beträgt die Spannung zwischen N und P 100 Volt, so ist ein Nebenschluss D von 1200 Ohm Widerstand zwischen P und 3 angebracht. Dieser teilt sich bei 3 in die beiden Zweige m und n, welche bei X und Y, also vor und hinter dem Wider-

[1]) El. Rev. 1894. **34**, p. 695. — Elektrochem. Zeitschr. **1**, p. 128. — Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. **1**. p. 171.

stande R, mit der Leitung N verbunden sind. Wenn nun kein Strom zu den Arbeitszellen oder den Lampen geht, dann geht auch kein Strom durch R, so dass zwischen X und Y kein Potentialunterschied vorhanden ist. Es würden also in m und n Ströme gehen, welche

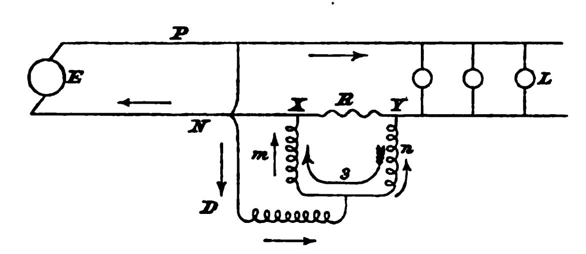


Fig. 85. Schema zum Waterhouse-Elektricitätszähler.

sich umgekehrt verhalten wie die Widerstände m und n. Wird aber Strom verbraucht, dann wird der an die Arbeitsstätte fliessende Strom in X und Y eine Potentialdifferenz erzeugen, welche von der Stromstärke abhängt. Dadurch wird aber auch ein Strom durch m und n gehen, welcher den ersten Strom in n schwächt, in m verstärkt.

Wird nun an Stelle des Widerstandes m und n je eine elektrolytische Zelle wie die beschriebene eingefügt, wie es 1 und 2 in Fig. 86

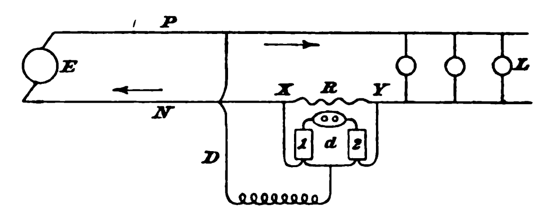


Fig. 86. Schema zum Waterhouse-Elektricitätszähler.

andeuten soll, dann wird bei der Gleichheit derselben nur die Wirkung der Differenz der sie durchfliessenden Ströme zur Aufzeichnung gelangen, welche durch d abgelesen werden kann. Die Potentialdifferenz zwischen X und Y ist auf 0,5 Volt begrenzt, es kann also von R aus keine direkte elektrolytische Einwirkung erfolgen, nur der Strom im Nebenschlusse D wirkt elektrolytisch ein.

An dem Zähler ist noch die Einrichtung getroffen, vermittelst derer nur bei Stromverbrauch eine Einschaltung erfolgt. Zu ersetzen ist von Zeit zu Zeit nur das verdampfende Wasser, sonst kann keine Veränderung oder Zerstörung eintreten.

Den Elektricitätszähler von Grassot, Ducretet und Lejeune [1]) giebt in seiner Einrichtung schematisch die Fig. 87 wieder. Ein genau kalibrierter, vertikal aufgehängter Silberdraht F mit konischer Spitze steht auf einer Glasplatte A. Er taucht wenig in eine Silbernitratlösung ein und trägt an seinem oberen Ende ein Gewicht P, welches das untere

[1]) L'Electricien 1894, 2, 8, p. 29. — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 129.

Ende fortwährend auf die Platte A drücken soll. Wird durch diesen Draht vermittelst einer Feder S ein Strom zugeleitet, so wird an seinem unteren Ende eine der Stromstärke proportionale Menge Silber aufgelöst, so dass der Verbrauch an Draht ein Mass für die durch den Apparat gegangene Stromstärke abgiebt.

Um diesen Verbrauch messen zu können, ist der Draht an eine Walze G von bekanntem Durchmesser angedrückt und zwar vermittelst der Feder S mit mehreren Kontakten, welche auch den Strom zuführt. Bei seinem Herabgehen nimmt der Draht die Walze G mit, zu welchem Zwecke die Einrichtung äusserst beweglich gemacht ist. Wenn auf die Achse dieser Walze ein Zeiger L aufgesetzt ist, welcher vor einem in

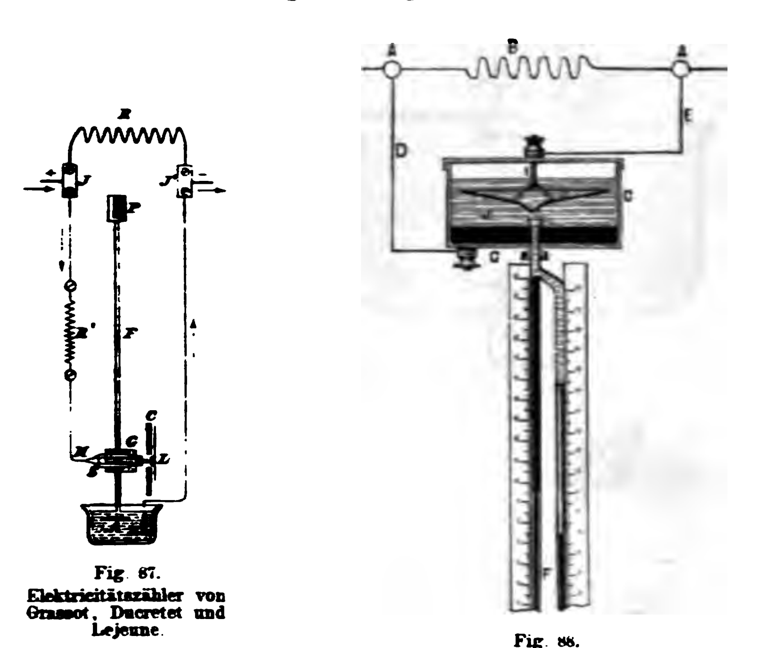


Fig. 87. Elektricitätszähler von Grassot, Ducretet und Lejeune.

Fig. 88. Elektricitätszähler von Anders und Kottgen.

Amperestunden geteilten Zifferblatte C sich befindet, so kann die verbrauchte Stromintensität direkt abgelesen werden.

In Wirklichkeit lässt man nur einen Teil des Verbrauchsstromes durch die Zählvorrichtung hindurchgehen. Dazu bringt man in die Hauptleitung zwischen den Klemmen J und J′ einen geringen Widerstand R an und hierzu im Nebenschluss den Zähler mit einem grossen Zusatzwiderstande R′. Der Widerstand der elektrolytischen Zelle ist so gering, dass man annehmen kann, der Strom teilt sich zwischen R und R′ im umgekehrten Verhältnisse ihrer Widerstände. Selbstverständlich ist hiernach die Teilung des Zifferblattes vorzunehmen.

Der Silberdraht muss etwa jeden Monat durch einen neuen ersetzt werden; das elektrolytische Silber sammelt sich auf der Elektrode E.

Für ein Instrument von 3 Amp. Maximalstromverbrauch sind die Verhältnisse folgende: R = 0,4 Ohm; R′ = 2750 Ohm; und die Fehler

sind bei 0,5 Amp. Strom etwa 6 %, bei 1½ Amp. 2 % und bei 3 Amp. 0 %.

Den Elektricitätsmesser von Anders und Kottgen[1]) veranschaulicht die Fig. 88[1]). In die Hauptleitung A wird ein bekannter Widerstand B eingeschaltet und parallel zu diesem mit Hilfe der Nebenschlussleitung DE die Zersetzungszelle C, welche aus einem mit Deckel versehenen Gefässe aus nichtleitendem Materiale besteht; durch ihren Boden ist ein sich trichterförmig erweiterndes Glasrohr F eingeführt, dessen unteres Ende ebenso wie das des sich anschliessenden Zweigrohres geschlossen ist. Innerhalb des Gefässes C befindet sich zunächst eine als Anode dienende Quecksilberschicht, welcher der Strom durch den Boden der Zelle hindurch vom Drahte D zugeführt wird; der Elektrolyt J besteht aus einer Quecksilbersalzlösung. In derselben ist an einem isolierten Metallhalter I die konisch gebogene Metallplatte H als Kathode aufgehängt. Dieselbe ist behufs möglichst widerstandsloser Zirkulation des Elektrolyten durchlocht.

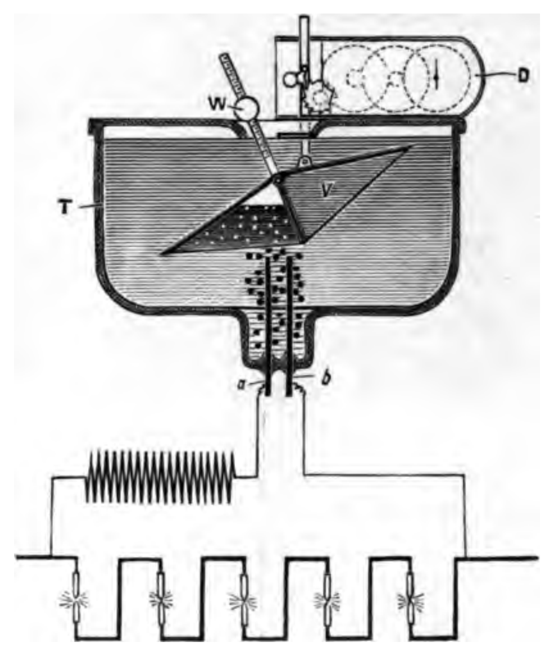


Fig. 89. Elektricitätsmesser von E. Thomson.

Bei Stromverbrauch in der Hauptleitung wird ein bestimmter Teil — 1/10 oder 1/100 — des Gesamtstromes durch C hindurchgehen, wodurch sich an der Platinkathode H Quecksilber abscheidet, während durch Lösung einer entsprechenden Menge Anodenquecksilber der Elektrolyt sich in gleicher Konzentration hält. Das an der Kathode abgeschiedene Quecksilber läuft an der Spitze des Kegels zusammen und tropft in das Rohr F, welches an seinem unteren Ende eine Skala trägt, so dass man aus der Höhe des Quecksilbers den Stromverbrauch direkt ablesen kann.

Das an F angeschmolzene Glasrohr ist gewissermassen ein Notrohr; das Erscheinen von Quecksilber in demselben erinnert an die Notwendigkeit einer Entleerung des Sammelrohres, zu welchem Zwecke der Apparat so weit geneigt wird, dass das Quecksilber nach C zurückfliesst.

Der elektrolytische Strommesser von Elihu Thomson[2]) (Fig. 89)[3]) besteht aus einem Flüssigkeitsbehälter T, in welchem die

[1]) Engl. Patent Nr. 21480 vom Jahre 1892. — Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 18.
[2]) U.S.A. P. Nr. 532839 v. 22. Jan. 1895.
[3]) Aus Zeitschr. f. Elektrochem. 2, p. 12.

Elektroden a und b so eingeführt sind, dass das beim Stromdurchgange durch den Elektrolyten entwickelte Gas unter die eine Hälfte eines zweiteiligen Daches V steigt. Hat sich hier genügend Gas angesammelt, so hebt sich diese Dachhälfte und bringt dadurch die andere über die Elektroden, während die erstere sich des Gases entledigt. Ein Zählwerk registriert die Anzahl der Hin- und Herbewegungen des Daches, also die Menge des entwickelten Gases und damit die Strommenge. W ist ein Gegengewicht.

In der Figur ist auch die Einschaltung des Apparates in einen Stromkreis angedeutet.

Eine von Tesla[1]) herrührende Form eines elektrolytischen Elektricitätszählers ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Leiter in eine Lösung taucht, derart, dass Metall aus der Lösung niedergeschlagen oder fortgeführt werden kann in solcher Weise, dass der elektrische Widerstand des Leiters in bestimmtem Verhältnisse zu der Stärke des Stromes, dessen Energie gemessen werden soll, sich ändert, wobei diese Aenderung des Widerstandes als Mass der Energie dient und ferner einen Registriermechanismus bethätigen kann, wenn der Widerstand über oder unter eine gewisse Grenze steigt oder sinkt.

Der Apparat besteht aus einer elektrolytischen Zelle, durch welche zwei Leiter parallel zu einander und dicht nebeneinander hindurchgeführt sind; dieselben werden durch einen Widerstand hindurch so hintereinander geschaltet, dass zwischen ihnen ihrer ganzen Länge nach eine gleiche Potentialdifferenz besteht. Die freien Enden oder Klemmen der Leiter werden entweder in Serie in den Stromkreis, welcher die Lampen oder andere Apparate speist, oder parallel zu einem Widerstande in dem Stromkreise und in Serie zu den Stromverbrauchsapparaten geschaltet. Unter solchen Umständen stellt ein die Leiter durchfliessender Strom eine Potentialdifferenz zwischen ihnen her, welche der Stromstärke proportional ist, infolgedessen ein Stromübergang von dem einen Leiter zum anderen durch die Lösung stattfindet. Die Stärke dieses Uebergangsstromes ist proportional der Spannungsdifferenz und daher proportional der Stärke des durch die Leiter fliessenden Stromes. Da ferner zwischen den beiden Leitern über ihre ganze, der Einwirkung der Lösung ausgesetzte Länge eine konstante Spannungsdifferenz besteht, so ist die Stromdichte durch eine solche Lösung in allen entsprechenden Punkten dieselbe, und daher der Niederschlag an der ganzen Länge des einen Leiters entlang gleichmässig, während das Metall von dem anderen Leiter gleichmässig gelöst wird. Dadurch wird der Widerstand des einen Leiters vermindert, der des anderen erhöht; beides aber proportional der Stärke des die Leiter durchfliessenden Stromes. Aus dieser Aenderung des Widerstandes lässt sich die aufgewendete Stromenergie leicht berechnen.

Fig. 90 zeigt einen solchen Apparat. G ist ein Gleichstromgenerator; L L sind die Leiter des von demselben ausgehenden Stromkreises. A ist eine Glasröhre, deren Enden etwa durch isolierende Stöpsel oder Kappen B B geschlossen sind. C C′ sind zwei sich durch

---

[1]) Nicola Teslas Untersuchungen über Mehrphasenströme und über Wechselströme hoher Spannung und Frequenz; zusammengestellt von Thomas Commerford Martin; deutsch von Maser. Halle a. S. 1895. Wilh. Knapp.

die Röhre A erstreckende Leiter, deren Enden durch die Stöpsel B hindurch nach daran befestigten Klemmen gehen. Diese Leiter können gerippt oder in anderer passender Weise hergerichtet sein, um den gewünschten elektrischen Widerstand darzubieten. R ist ein Widerstand, der mit den beiden Leitern CC′ hintereinander geschaltet ist. Die freien Enden der letzteren sind mit je einem der Leiter L verbunden.

Zur Benutzung des Apparates werden zunächst die Widerstände der beiden Leiter CC′ genau gemessen, darauf wird eine gegebene Zeit

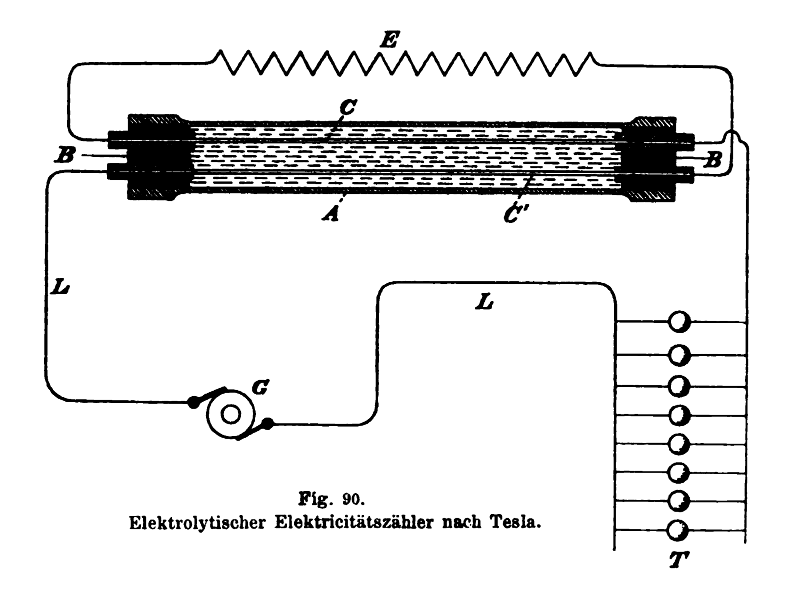


Fig. 90.
Elektrolytischer Elektricitätszähler nach Tesla.

lang ein bekannter Strom durch das Instrument geschickt und durch eine zweite Messung die Vergrösserung und Verkleinerung des Widerstandes der beiden Leiter festgestellt. Aus diesen Daten erhält man die Konstanten des Instrumentes, d. h. z. B. die Vergrösserung des Widerstandes des einen Leiters oder die Verringerung des Widerstandes des anderen per Lampen- etc. Stunde. Diese beiden Messungen kontrollieren offenbar einander, da die Zunahme des einen Leiters gleich der Abnahme des anderen ist; eine weitere Kontrolle erhält man, wenn man beide Drähte in Hintereinanderschaltung mit dem Widerstande misst, da in diesem Falle der Widerstand der ganzen Anordnung konstant bleiben muss.

In Fig. 91 sind die Leiter CC′ parallel geschaltet, so dass der bei X sich teilende Strom in dem einen Zweige zuerst durch einen Widerstand R′ und dann durch den Leiter C hindurchgeht, während er in dem anderen Zweige zuerst durch den Leiter C′ und dann durch den Widerstand R″ fliesst. Die Widerstände R′ und R″ sind gleich, ebenso die Widerstände der Leiter C und C′; zweckmässig ist es, dass die resp. Widerstände der Leiter CC′ ein bekannter und passend gewählter Bruchteil der Widerstände R′R″ seien. Man sieht, dass hier

eine konstante Spannungsdifferenz zwischen den Leitern C und C' ihrer ganzen Länge nach besteht.

Es ist klar, dass nach jeder Messung oder Registrierung einer gegebenen Widerstandsänderung in dem einen oder in beiden Leitern die Richtung des Stromes geändert oder das Instrument umgekehrt werden muss, damit der teilweise in Lösung gegangene Leiter regeneriert wird und umgekehrt.

Dieses Prinzip ist mehrfacher Abänderungen fähig; z. B. kann, da es ein Teil des Stromkreises, d. h. der Leiter C oder C', ist, dessen

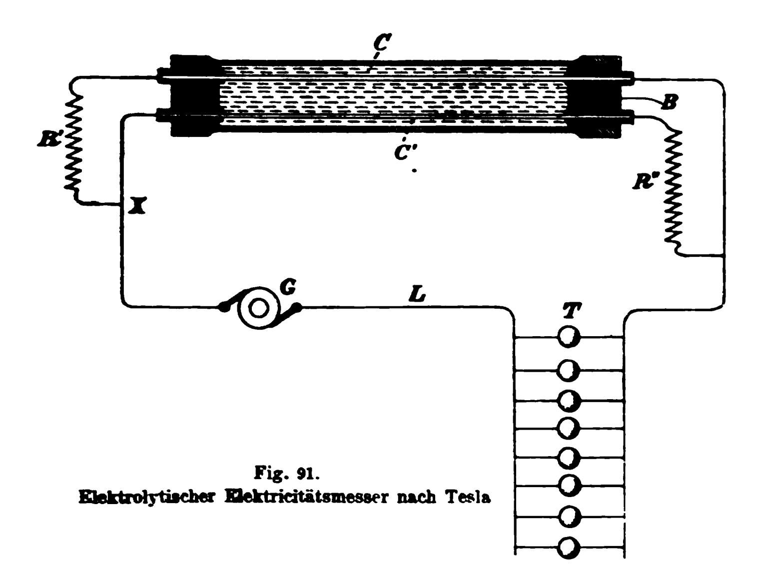


Fig. 91.
Elektrolytischer Elektricitätsmesser nach Tesla

Widerstand proportional zur Stromstärke sich ändert, diese Aenderung benutzt werden, um ein Zählwerk zu bethätigen. Der Einfachheit halber ist es jedoch besser, die Energie durch Widerstandsmessungen zu berechnen.

Als Vorteile dieser Apparate werden besonders hervorgehoben, dass es möglich ist, den aufgewendeten Energiebetrag mittelst eines geeignet konstruierten Ohmmeters direkt abzulesen, ohne den Niederschlag wägen zu müssen; ferner kann der ganze zu messende Strom durch den Apparat geschickt werden, so dass die Anwendung von Nebenschlüssen nicht erforderlich ist; schliesslich wird die Genauigkeit des Apparates und die Richtigkeit der Angaben durch Temperaturänderungen nur wenig beeinflusst. Auch sollen solche Zähler den Vorteil grösserer Oekonomie und geringer Raumbeanspruchung sowie der billigeren Herstellung besitzen.

Auf elektromagnetischer Wirkung beruht der jetzt sehr verbreitete Ampère-Stundenzähler von Aron. Das Prinzip desselben ist folgendes: Die Schwingungszeit eines gewöhnlichen Pendels ist abhängig von der Schwerkraft; wird diese durch eine zweite Kraft vergrössert oder verkleinert, so wird auch die Schwingungszeit des Pendels grösser oder kleiner. Verbindet man das Pendel mit einer Uhr, so wird die-

selbe vor- oder nachgehen, und es lässt sich daher die zweite Kraft ermitteln, wenn wir die Gangdifferenz der von ihr beeinflussten und einer nur unter dem Einfluss der Schwerkraft gehenden Uhr feststellen.

Die Fig. 92 und 93 zeigen die neuesten Formen des Aron-Zählers. Derselbe besteht aus zwei Uhren; das Pendel der einen unterliegt allein der Einwirkung der Schwerkraft; das zweite Pendel endet in einen Magnetstab, dessen einer Pol nach unten gerichtet ist, und unter diesem befindet sich eine Drahtspule. Schicken wir durch



Fig. 92.
Arons Watt-Stundenzähler.



Fig. 93.
Arons Ampère-Stundenzähler.

diese einen Strom, so wirkt sie wie ein Magnet und wird demgemäss den Pol des Magnetstabes — je nach der Stromrichtung — anziehen oder abstossen. Die auf das Pendel wirkende Kraft wird dadurch positiv oder negativ vermehrt, und so ein schnelleres oder langsameres Schwingen des Pendels veranlasst.

Beide Uhren — die unbeeinflusste und die beeinflusste — stehen nun miteinander in Verbindung und wirken auf eine Welle. Solange sie beide in gleichem Gange sind, wird die Welle von der einen Uhr um so viel in der einen Richtung gedreht, als sie von der anderen im entgegengesetzten Sinne bewegt wird: sie dreht sich demgemäss nicht. Sobald aber ein Strom die Drahtspule durchfliesst und dadurch eine Gangdifferenz beider Uhren eintritt, wird die Welle in Umdrehungen versetzt, welche sich auf ein Zählwerk übertragen. Da nun die Gangdifferenz der beiden Uhren von der Stärke des die Spule passierenden Stromes abhängt, so ergiebt sich die Anwendung des Apparates als Strommesser. Die Konstruktion Fig. 92 dient als Watt-Stundenzähler, diejenige in Fig. 93 als Ampère-Stundenzähler.

Um falsche Angaben durch Stehenbleiben des einen Werkes zu verhindern, hat Aron[1]) noch eine Vorrichtung geschaffen, durch welche in solchem Falle auch das zweite Werk angehalten wird. Dieselbe (Fig. 94) besteht aus einem Anschlagestift M, gegen welchen Vorsprünge C und D

[1]) D.R.P. Nr. 72938. — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 155.

an der Differentialwelle stossen, wenn er nicht rechtzeitig durch den Vorsprung F an einem, mit dem Kronrad in Eingriff stehenden Rad E

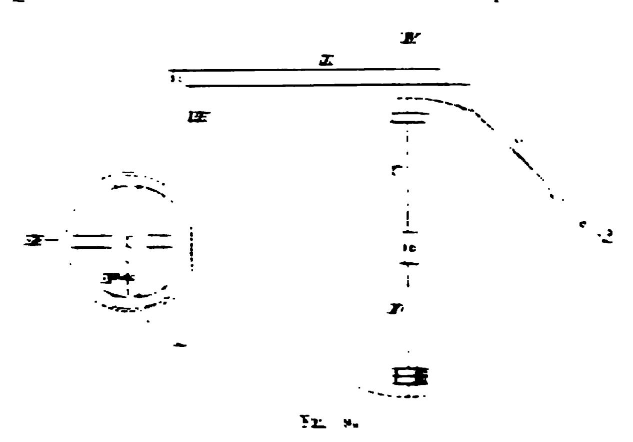


Fig. 8.

durch Hebel H und K angehoben wird, wobei die Zahl der Vorsprünge (F) u. s. w. an der Differentialwelle, sowie die Uebersetzung zwischen dem Rad E und dem zugehörigen Kronrad so zu wählen ist, dass die Vorrichtung erst bei einem Vierfachen der zulässigen höchsten Abweichung des Zählers das Planetenrad am Kreisel und dadurch das weiterlaufende Werk am Gange verhindert.



Fig. 9. Thomson-Zähler.

Noch sei der „Thomson-Zähler" erwähnt, bei welchem der Strom durch einen kleinen elektrischen Motor geleitet wird, auf dessen Achse eine Kupferscheibe befestigt ist, welche sich zwischen den Polen von 2 Stahlmagneten dreht. Dadurch werden in der Kupferscheibe Ströme erzeugt, welche sich sogleich in Wärme umsetzen. Die Anzahl der in einer Zeiteinheit bewirkten Umdrehungen ist der Stromstärke proportional. Fig. 9[1] veranschaulicht den Apparat.

Registrierende Strommesser.

Die Ampère-Stundenzähler geben die Strommenge an, welche in einer gewissen Zeit durch den Stromkreis geflossen ist; sie sagen nichts darüber aus, ob die Stromstärke während dieser Zeit konstant war ob

[1] Aus W[illegible], Elektricität p. 23[illegible].

sie geschwankt hat oder ob geradezu Ruhepausen eintraten. In vielen Fällen aber ist es erwünscht, auch darüber Auskunft zu erhalten. Zu diesem Zweck dienen die registrierenden Strommesser, wie z. B. der von Richard Frères in Paris. An einem Anker sitzt ein Zeiger, welcher je nach der Stromstärke mehr oder weniger gehoben wird. Er trägt an der Spitze eine mit Anilintinte gefüllte Feder, welche ihre Stellung in den um eine, sich in 24 Stunden einmal umdrehende Trommel gelegten, mit Netzteilung versehenen Papierstreifen einzeichnet.

Spannungsmesser, Voltmeter.

Die Konstruktion der Spannungsmesser oder Voltmeter schliesst sich eng an die der Ampèremeter an; sie unterscheiden sich lediglich von diesen durch den notwendigen, hohen Widerstand w, der durch Anwendung sehr dünner Spuldrähte hervorgebracht wird. Die Skalenteilung ist auch hier empirisch und ergiebt sich aus dem Ohmschen Gesetze $E = J \cdot w$.

So sind alle Ampèremeter durch Vorschaltung geeigneter Widerstände als Voltmeter zu verwenden.

Beispielsweise besitzt (s. o.) das Torsionsgalvanometer von Siemens einen inneren Widerstand von 1 Ohm, und 1° Ablenkung repräsentiert eine Stromstärke von 0,001 Amp., also eine Spannung von $[E = i w]$ $0{,}001 \cdot 1 = 0{,}001$ V. Schaltet man einen Widerstand von 9 Ohm ein, so ist

$$E = 0{,}001 \cdot (9 + 1) = 0{,}01 \text{ V}.$$

Bei Vorschaltung von 99 Ohm Widerstand wird

$$E = 0{,}001 \cdot (99 + 1) = 0{,}1 \text{ V}.$$

Schaltet man einen Widerstand von 999 Ohm ein, so repräsentiert 1° Nadelablenkung eine Spannung

$$E = 0{,}001 \cdot (999 + 1) = 1 \text{ V}.$$

Die drei Widerstände von 9, 99 und 999 Ω sind dem Torsionsgalvanometer beigegeben. Bei Gebrauch des Apparates empfiehlt es sich, bei Messungen unbekannter Spannungen zuerst stets den grössten Widerstand einzuschalten und eventuell zurückzugehen.

Das Dosenampèremeter von Hummel wird zum Dosenvoltmeter, wenn die stromdurchflossene Spule aus dünnem Draht hergestellt und die Anzahl der Windungen erheblich vergrössert wird.

Widerstandsmessung und Widerstände.

Nach dem Ohmschen Gesetze ist die Stromstärke umgekehrt proportional dem Gesamtwiderstande des Stromkreises (s. o.). Da sich dieser aus dem Widerstande des Schliessungsdrahtes und dem der Zellen zusammensetzt, so sind beide zu bestimmen. Die einfachste, aber nicht immer genaue Methode ist die der direkten Substitution. In den Schliessungskreis eines konstanten Elementes schalten wir eine

Tangentenbussole und einen 1 m langen Kupferdraht, dessen Enden durch Quecksilbernäpfe mit der übrigen Leitung verbunden sind. Wir beobachten den Nadelausschlag und vertauschen dann den Kupferdraht mit dem zu vergleichenden Draht aus anderem Materiale, dessen Länge wir so lange ändern, bis wir denselben Nadelausschlag erhalten wie vorher. Offenbar hat dann dieses Drahtstück denselben Widerstand wie der Kupferdraht.

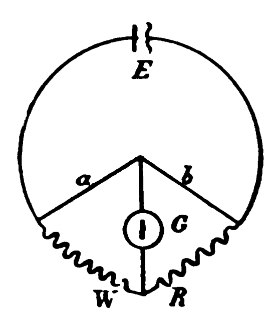


Fig. 96. Schema der Wheatstoneschen Brücke.

Ein sehr genaues Verfahren zur Widerstandsmessung rührt von Wheatstone[1]) her und gründet sich auf die Kirchhoffschen Sätze über Stromverzweigung (Fig. 96).

Vier Widerstände a, b, W, R werden in einer geschlossenen Reihe hintereinander verbunden; man kann diese Verbindung als ein Viereck ansehen, in dessen einer Diagonale ein Galvanometer liegt. Bringt man in die beiden anderen Ecken die Pole einer Stromquelle E, so fliesst durch das Galvanometer kein Strom, wenn sich verhält

$$a : b = W : R.$$

Kennt man einen dieser Widerstände und das Verhältnis von zwei anderen derselben, so kann man den vierten bestimmen.

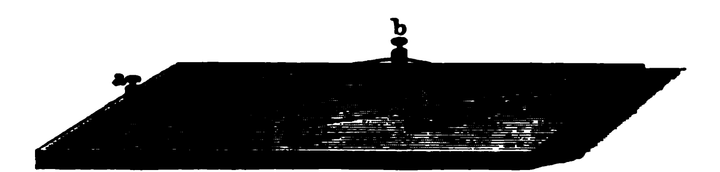


Fig. 97. Wheatstonesche Brücke.

Die ursprüngliche Form der Wheatstoneschen Brücke zeigt Fig. 97[2]). Die Stromstärke ist = 0, wenn sich die Widerstände verhalten in

$$ab : bd = aefc : cghd.$$

Zwischen g und h wird der unbekannte zu messende Widerstand und darauf zwischen e und f so viel bekannter Widerstand eingeschaltet, dass die Gleichung erfüllt ist, d. h. dass die Galvanometernadel auf 0 steht.

Etwas abgeändert im Prinzip ist die Kirchhoffsche Brücke (Fig. 98)[2]) dadurch, dass bei derselben nicht auf die Herstellung gleicher oder im voraus gegebenen Verhältnisse stehender Widerstände, sondern auf die Ausmittelung des beliebigen Verhältnisses des zu messenden Widerstandes zu einem gegebenen bekannter Grösse ausgegangen wird. In dem folgenden Schema teilt sich der Strom der Batterie Q in die

---

[1]) Phil. Trans. f. 1843, pt. II. — Pogg. Ann. Phys. Chem. 62, p. 536.
[2]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.

Zweige abd und acd. Die Brücke bc enthält das Galvanometer G. Zwischen a und b sind ein oder mehrere bekannte, zwischen b und d der unbekannte zu messende Widerstand R eingeschaltet. Der Brückendraht bc ist nur bei b befestigt, während das Ende c auf dem Leiter ad

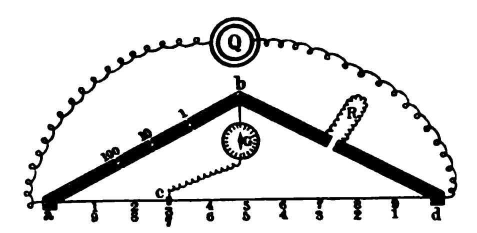


Fig. 98. Kirchhoffsche Brücke.

verschiebbar ist. Dieser Leiter besteht aus einem homogenen, zwischen a und d ausgespannten, mit einer Längenteilung versehenen Drahte. Die Teilung ist nach beiden Richtungen beziffert. Denken wir uns zwischen a und b den Widerstand 10 eingeschaltet, so verhält sich in dem gezeichneten Beispiele

$$R : 10 = 7 : 3$$

$$R = \frac{70}{3} = 23{,}33 \text{ Ohm.}$$

Von den verschiedenen Formen, welche die Brücke erhalten hat, mag die von Siemens mit der Abänderung von Kohlrausch [1]) beschrieben werden. Die letztere besteht darin, dass statt eines Galvanometers ein Telephon eingeschaltet wird, welches, solange die Brückengleichung nicht erfüllt wird, tönt; in dem Augenblicke aber, in dem die Widerstände gleich sind, schweigt, bezw. ein Minimum der Tonintensität zeigt. Die Anwendung des Telephons setzt Wechselströme voraus, welche durch einen kleinen Induktionsapparat erzeugt werden.

Das Instrument besteht aus der eigentlichen Messbrücke mit Dosentelephon und dem Batteriekasten mit zwei Trockenelementen (Fig. 99).

Die Messbrücke ist mit folgenden Einrichtungen versehen: Auf einem Brette von 30 cm Länge und 15 cm Breite ist zwischen isolierten Klemmen ein Platindraht über einer Längsteilung ausgespannt. Parallel mit demselben befindet sich eine Metallstange, auf welcher ein Schlitten gleitend verschiebbar ist. Derselbe trägt einen auf- und niederkippbaren Fortsatz, welcher sich mit einer metallenen Schneide auf den Platindraht niedersinken lässt, so dass hierdurch eine leitende Verbindung zwischen der Metallstange und einem Punkte des Platindrahtes hergestellt wird. J ist ein kleines Induktorium. Die Widerstände von 1, 10 und 100 Ohm können durch Stöpselung beliebig ein- oder ausgeschaltet werden.

Auf der Messbrücke befinden sich 6 Polklemmen, bezeichnet KZ, WW und TT. Die beiden Klemmen des Batteriekastens sind

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **142**, p. 418 u. Zeitschr. elektrot. Ver. zu Wien (1883) **1**, p. 376.

bezeichnet mit KZ. Soll nun gemessen werden, so verbindet man den zu messenden Widerstand mit den beiden Klemmen WW der Brücke. In die Klemmen TT werden die Enden der Leitungsschnur des Telephons festgeschraubt. Die beiden Klemmen des Batteriekastens werden mit den beiden gleich bezeichneten Klemmen der Brücke verbunden. Alsdann schiebt man den Kontakthebel ganz nach rechts und bringt die Schraube des Unterbrechers des Induktionsapparates so weit heran, dass der Anker desselben in Schwingungen gerät und ein leises Summen hören lässt. Loch 10 und 100 des Umschalters sind gestöpselt, Loch 1

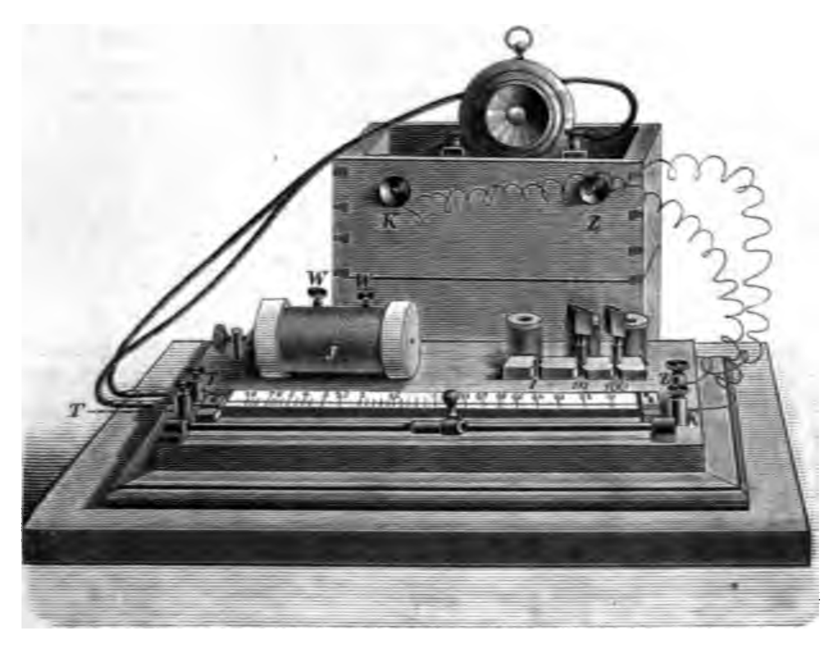


Fig. 99. Messbrücke nach Kohlrausch

bleibt frei. Das Telephon wird an das Ohr gehalten, und der Kontakthebel, dessen Platinschneide nun auf dem Brückendrahte liegt, mit leisem Druck von rechts nach links geführt. Der Ton im Telephon, welcher anfangs sehr laut ist, wird immer schwächer, je weiter der Hebel nach links kommt, bis er bei einer Stellung ganz aufhört. Führt man den Hebel über diese Stelle hinaus, so wird der Ton im Telephon wieder hörbar und schwillt mehr und mehr an.

Die beim Einstellen des Hebels und dem Schweigen des Telephons auf der Skala abgelesene Zahl giebt den Widerstand direkt in Ohm an.

Sollte der Hebel bis ganz nach links geschoben sein, ohne dass der Ton im Telephon aufhört oder wenigstens an einer Stelle ein Minimum erreicht, so stellt man den Kontakthebel wieder nach rechts, nimmt den Stöpsel aus 10 heraus und stöpselt 1. Die bei dieser Stöpselung gefundene Zahl auf der Skala wird dann mit 10 multipliziert, um den Widerstand zu erhalten.

Bei noch grösserem Widerstande müssen 1 und 10 des Umschalters gestöpselt und 100 frei sein, wobei man dann den abgelesenen Skalen-

teilstrich mit 100 zu multiplizieren hat, um den gesuchten Widerstand in Ohm zu finden.

Es ist darauf zu achten, dass die Elemente nicht unnötig eingeschaltet sind; die Verbindung der Batterie mit der Brücke wird daher immer erst vorgenommen, nachdem alle anderen Verbindungen hergestellt sind. Nach der Messung wird der Batteriestrom sofort unterbrochen.

Beim Messen von Widerständen fester Leiter, wie Drähte etc. mit dem Kohlrauschschen Instrumente hat man darauf zu achten, dass dieselben keine Wirkung auf das Telephon durch Selbstinduktion auszuüben im stande sind. Man führt dieselben deshalb so, dass die eine Hälfte des Leiters die gleiche und entgegengesetzte Wirkung hat wie die andere. Gewöhnlich wird dies dadurch erzielt, dass man den Draht von der Mitte aus aufspannt oder aufwickelt, so dass beide Hälften des Drahtes genau nebeneinander liegen: bifilare Wickelung.

Die bifilaren Widerstände haben eine nicht immer unmerkliche Ladungsfähigkeit. Um Widerstände sowohl von Induktion wie von Ladungsfähigkeit möglichst frei zu machen, wickelt man sie abwechselnd unifilar, indem man den Draht in gleichen, nicht zu grossen Abschnitten mit abwechselnder Richtung aufwickelt.

Die Selbstinduktion der Drähte ganz zu unterdrücken, ist wohl nicht möglich; es kommt daher das Telephon auch nicht ganz zum Schweigen; man stellt dann auf das Minimum der Tonintensität ein, was sich mit grosser Schärfe ausführen lässt.

Nach dem Ohmschen Gesetze ist der Widerstand W eines Leiters von der Länge l (Meter) und dem Querschnitt q (Quadratmillimeter) durch den Ausdruck

$$W = \rho \frac{l}{q}$$

gegeben, worin ρ eine unter dem Namen „spezifischer Widerstand" bekannte Konstante des Materials ist, aus welchem der Leiter hergestellt ist.

Der reciproke Wert von ρ, also $\delta = \frac{1}{\rho}$ heisst das „spezifische Leitungsvermögen".

Der Widerstand eines metallischen Leiters nimmt mit steigender Temperatur zu, während der der nicht metallischen Leiter und der Kohle, sowie einiger Metalllegierungen abnimmt. Bezeichnen wir mit ρ den spezifischen Widerstand des Materiales und mit $\Delta\rho$ die Aenderung von ρ für 1° in Teilen des Ganzen für Temperaturen zwischen 0° und 30°, so ist für

Material	ρ	$\Delta\rho$
Aluminium	0,03—0,05	+ 0,0039
Aluminiumbronze	0,12	+ 0,001
Antimon	0,5	+ 0,0041
Blei	0,22	+ 0,0041
Cadmium	0,07	+ 0,0041
Eisen	0,10—0,12	+ 0,0045
[illegible]	0,02	+ 0,0038

Material	ρ	Δρ
Kupfer	0.018—0.019	— 0.0037
Magnesium	0.04	— 0.0039
Messing	0.07—0.08	— 0.0015
Neusilber	0.15—0.36	— 0.0002—0.0004
Nickel	0.15	— 0.0037
Platin	0.12—0.16	— 0.0024—0.0035
Quecksilber	0.95	— 0.00091
Silber	0.016—0.018	— 0.0034—0.0040
Stahl	0.1—0.25	— 0.0052
Wismut	1.2	— 0.0037
Zink	0.06	— 0.0042
Zinn	0.1	— 0.0042
Kohle	100—1000	— 0.0003 bis — 0.0008
Patentnickel [1]	0.34	— 0.00017
Constantan [2]	0.50	— 0.00003
Nickelin [3]	0.41	— 0.0002
Widerstandsdraht [4]	—	—
" Extra, hart [4]	0.53	— 0.00003
" " weich [4]	0.50	— 0.00006
" Ia. hart [4]	0.50	— 0.00001
" " weich [4]	0.47	— 0.00001
Nickelin Nr. I hart [4]	0.44	— 0.00008
" " weich [4]	0.41	— 0.00008
" Nr. II hart [4]	0.34	— 0.00017
" " weich [4]	0.32	— 0.00018
Neusilber IIa. hart [4]	0.39	— 0.00019
" " weich [4]	0.39	— 0.00020
Platiniridium, hart [5]	0.37	— 0.0006
" weich [5]	0.35	— 0.0007
Manganin [6]	0.42	— 0.000017
Kruppin [7]	0.85	— 0.0008
Rheotan [8]	0.47	— 0.00023
Nickelin [8]	0.40	— 0.00022
Extra Prima [8]	0.30	— 0.00033
Neusilber [9]	0.34	— 0.00037
Nickelin [10]	0.44	— 0.00028
Constantan [11]	0.50	— 0.00005
Manganin [12]	0.43	— 0.00002

Um den Leitungswiderstand von flüssigen zersetzbaren Leitern zu bestimmen, kann man die Substitutionsmethode nicht ohne weiteres ver-

---

[1]) Angefertigt von Basse u. Selve, Altena. Zusammensetzung: 75% Cu und 25% Ni.

[2]) Aus derselben Fabrik. Zusammensetzung: 58% Cu, 41% Ni, [illegible] Mn.

[3]) Aus derselben Fabrik. Zusammensetzung: 54% Cu, 26% Ni, 20% Zn.

[4]) Aus der Fabrik von Fleitmann, Witte & Co. in Schwerte.

[5]) Platinschmelze von W. C. Heraeus. Zusammensetzung: 70 bis 80% Pt und 30 bis 20% Ir.

[6]) Gefertigt in der Isabellenhütte bei Dillenburg.

[7]) Gefertigt auf den Werken von Fr. Krupp in Essen-Ruhr.

[8]) Aus Dr. Geitners Argentanfabrik, F. A. Lange, Auerhammer i. Sachsen.

[9]) Von J. Obermaier in Nürnberg. Zusammensetzung: [illegible] Cu, [illegible] Ni, 19% Zn.

[10]) Aus derselben Fabrik. Zusammensetzung: [illegible] Cu, 24 [illegible] Ni, [illegible]

[11]) Aus derselben Fabrik.

[12]) Aus derselben Fabrik. Zusammensetzung: 84 [illegible] Cu, 4 [illegible] Ni, 12 [illegible] Mn.

wenden, da durch die Polarisation eine elektromotorische Gegenkraft entsteht, welche die Stromintensität herabsetzt, den Widerstand demnach scheinbar erhöht. Die Fehlerquelle umgeht man in folgender Weise: Man schaltet zunächst zwischen die Elektroden nur ein kurzes Stück des zersetzbaren Leiters ein und beobachtet den Ausschlag des Galvanometers. Darauf vergrössert man den Abstand der Elektroden und schaltet so viel Rheostatenwiderstand aus, dass der Ausschlag ebenso gross wird, wie vorher. Der ausgeschaltete Rheostatenwiderstand ist dann gleich der Vermehrung des Widerstandes des Elektrolyten, welche durch die Verschiebung der Elektroden erzielt wurde.

Mit der Kohlrauschschen Messbrücke lässt sich der Widerstand von zersetzbaren Leitern in der oben erörterten Weise bestimmen, da durch die Anwendung des Wechselstromes infolge des fortwährenden Polwechsels jede Polarisation durch die darauf folgende entgegengesetzte aufgehoben wird.

Da man meistens den spezifischen Leitungswiderstand bestimmen will, so gebraucht man dazu ein Gefäss, welches die Berechnung des Widerstandes aus den Abmessungen erlaubt, am besten eine Glasröhre, welche einen möglichst konstanten Querschnitt besitzt. In derselben lassen sich die Elektroden aus Platin und platiniertem Silber sehr bequem verschieben. Tritt bei Gleichstrom Gasentwickelung ein, so verwendet man ein U-förmiges Glasrohr und als Elektroden Drahtnetze oder Spiralen.

Will oder kann man das Gefäss, in welchem die Bestimmung vorgenommen werden soll, nicht geometrisch ausmessen, so bestimmt man in demselben Gefäss den Widerstand eines Leiters von bekanntem spezifischem Widerstand und vergleicht den der zu untersuchenden Flüssigkeit damit.

Als Vergleichsflüssigkeiten benutzt man (nach F. Kohlrausch):

Vergleichsflüssigkeit	Widerstandskoeffizient bezogen auf Ohm: $r = \rho \cdot \frac{l}{q}$ l in cm, q in cm²
Wässerige Schwefelsäure, 30,4 % reine Säure enthaltend, spez. Gew. = 1,224.	$\rho = 1.36\,[1 - 0.016\,(t^* - 18)]$
Gesättigte Kochsalzlösung, 26,4 % NaCl enthaltend, spez. Gew. = 1,201.	$\rho = 4.68\,[1 - 0.022\,(t - 18)]$
Magnesiumsulfatlösung, 17,3 % $MgSO^4$ enthaltend, spez. Gew. = 1,187.	$\rho = 20.5\,[1 - 0.026\,(t - 18)]$
Essigsäurelösung, 16,6 % $C^2H^4O^2$ enthaltend, spez. Gew. = 1,022.	$\rho = 62,1\,[1 - 0.018\,(t - 18)]$

* t bedeutet die Temperatur der Flüssigkeit

Hat man in demselben Gefässe einmal den Widerstand R einer der Vergleichsflüssigkeiten, und dann den Widerstand r der zu unter-

uchenden Flüssigkeit bestimmt, so ist der gesuchte spezifische Widerstand der letzteren $= \rho \frac{R}{r}$.

Bestimmungen des Leitungswiderstandes von Flüssigkeiten bezw. Lösungen sind vielfach mit grösserer und geringerer Genauigkeit ausgeführt worden. Es seien hier 2 Tabellen wiedergegeben, welche von F. Kohlrausch für praktischen Gebrauch berechnet sind. Die Tabelle I bezieht sich auf verdünnte Lösungen bei 18° C. Für dieselben lässt sich das Leitungsvermögen durch empirische Gleichungen von der Form

$$k = \alpha p - \beta p^2$$

darstellen, worin p den Prozentgehalt der Lösung an der gelösten Substanz, α und β zwei Konstanten bedeuten. Für sehr verdünnte Lösungen verschwindet das Glied βp^2 und es wird

$$\alpha = \frac{k}{p};$$

in diesem Falle bedeutet die Konstante α das Verhältnis des Leitungsvermögens zu dem Gehalte, eine Grösse, die Kohlrausch das spezifische Leitungsvermögen der gelösten Substanz nennt.

Wie die Tabelle anzuwenden ist, möge ein Beispiel zeigen. Die erste Zeile zeigt für Salzsäure $\alpha = 0{,}00000887$ und für $\beta = 0{,}000000297$; daraus ergiebt sich das Leitungsvermögen einer 5%igen Salzsäure

$$k = 0{,}00000887 \,.\, 5 - 0{,}000000297 \,.\, 25$$
$$= 0{,}000036925$$

und der Leitungswiderstand als reciproker Wert

$$\frac{1}{K} = 27074$$

das bedeutet: eine Quecksilbersäule von 0° und 27074 m Länge bietet denselben Widerstand wie eine gleich dicke Säule 5%iger Salzsäure bei 18° und 1 m Länge.

Für konzentriertere Lösungen gilt die Gleichung

$$k = \alpha p - \beta p^2$$

nur noch annähernd. Viele Lösungen besitzen ein Maximum des Leitungsvermögens noch unterhalb ihres Sättigungspunktes; bei den übrigen Lösungen ist das Maximum des Leitungsvermögens durch ihren Sättigungspunkt begrenzt und steigt deshalb mit der Temperatur. Die Abhängigkeit wird durch den Temperaturkoeffizienten des Leitungsvermögens ausgedrückt, womit F. Kohlrausch den Zuwachs des Leitungsvermögens auf 1° Temperaturerhöhung, ausgedrückt in Teilen des Leitungsvermögens bei 18°, bezeichnet. Dieser Koeffizient liegt nach den bisherigen Beobachtungen zwischen 0,0087 (bei $KHSO^4$) und 0,072 (bei 43%iger NaOH), wechselt also innerhalb eines grossen Spielraums, während er bei verdünnten Lösungen zwischen ziemlich engen Grenzen (0,0211 bis 0,0233) eingeschlossen ist.

Tabelle I.

Gelöste Substanz	Chemische Formel derselben	α	β
Salzsäure	HCl	0,00000887	0,000000297
Aetzlithion	$LiOH$	0,00000611	0,000000327
Salpetersäure	HNO^3	0,00000534	0,000000101
Aetznatron	$NaOH$	0,00000445	0,000000153
Schwefelsäure	H^2SO^4	0,00000415	0,000000048
Bromwasserstoff	HBr	0,00000383	0,000000050
Aetzkali	KOH	0,00000350	0,000000055
Jodwasserstoff	HJ	0,00000250	—
Aetzbaryt	$Ba(OH)^2$	0,00000196	0,000000066
Chlorammonium	NH^4Cl	0,00000177	0,000000011
Lithiumkarbonat	Li^2CO^3	0,00000175	0,000000708
Oxalsäure	$C^2H^2O^4$	0,00000167	0,000000089
Kaliumbisulfat	$KHSO^4$	0,00000165	0,000000021
Kaliumcyanid	KCN	0,00000156	0,000000012
Lithiumchlorid	$LiCl$	0,00000160	0,000000046
Magnesiumchlorid	$MgCl^2$	0,00000150	0,000000045
Natriumchlorid	$NaCl$	0,00000138	0,000000025
Calciumchlorid	$CaCl^2$	0,00000134	0,000000027
Kaliumchlorid	KCl	0,00000131	0,000000004
Fluorkalium	KFl	0,00000131	0,000000018
Ammoniumnitrat	NH^4NO^3	0,00000116	0,000000012
Ammoniumsulfat	$(NH^4)^2SO^4$	0,00000112	0,000000017
Kaliumkarbonat	K^2CO^3	0,00000113	0,000000016
Natriumkarbonat	Na^2CO^3	0,00000108	0,000000037
Strontiumchlorid	$SrCl^2$	0,00000098	0,000000015
Kaliumoxalat	$K^2C^2O^4$	0,00000097	0,000000011
Lithiumsulfat	Li^2SO^4	0,00000093	0,000000036
Magnesiumnitrat	MgN^2O^6	0,00000092	0,000000020
Kaliumnitrat	KNO^3	0,00000092	0,000000013
Kaliumsulfat	K^2SO^4	0,00000091	0,000000010
Natriumnitrat	$NaNO^3$	0,00000090	0,000000017
Natriumsulfat	Na^2SO^4	0,00000089	0,000000024
Kaliumbromid	KBr	0,00000087	0,000000005
Calciumnitrat	CaN^2O^6	0,00000087	0,000000021
Baryumchlorid	$BaCl^2$	0,00000077	0,000000008
Kaliumbikarbonat . . .	$KHCO^3$	0,00000075	0,000000010
Kaliumacetat	$KC^2H^3O^2$	0,00000071	0,000000013
Ammoniumjodid	NH^4J	0,00000070	0,000000003
Kaliumchlorat	$KClO^3$	0,00000069	—
Natriumacetat	$NaC^2H^3O^2$	0,00000067	0,000000023
Phosphorsäure	H^3PO^4	0,00000064	0,000000011
Kaliumjodid	KJ	0,00000063	0,000000001
Magnesiumsulfat	$MgSO^4$	0,00000060	0,000000021
Natriumjodid	NaJ	0,00000057	0,000000003
Lithiumjodid	LiJ	0,00000057	0,000000003
Baryumnitrat	BaN^2O^6	0,00000054	0,000000017
Saures Kaliumphosphat .	KH^2PO^4	0,00000052	0,000000014
Silbernitrat	$AgNO^3$	0,00000051	0,000000007
Kalialaun	$\frac{1}{2}(K^2SO^4, Al^2(SO^4)^3)$	0,00000047	—
Zinksulfat	$ZnSO^4$	0,00000042	0,000000012
Kupfersulfat	$CuSO^4$	0,00000041	0,000000011

Die folgende Tabelle II enthält in der zweiten Spalte den Prozentgehalt, welcher dem grössten Leitungsvermögen bei 18° C. entspricht; die letzte Spalte enthält das Leitungsvermögen mit beigesetztem m, wenn das Maximum unter dem Sättigungspunkte der Lösung liegt.

Tabelle II.

Gelöste Substanz	Chemische Formel derselben	Prozent der Lösung	Spez. Gewicht	Leitungsvermögen bei 18° im Verhältnisse zum Quecksilber
Salpetersäure	HNO^{3}	29,7	1,185	0,00007330 m
Salzsäure	HCl	18,3	1,092	0,00007174 m
Bromwasserstoff	HBr	36	1,310	0,00007170 m
Schwefelsäure	$H^{2}SO^{4}$	30,4	1,224	0,000069140 m
Fluorwasserstoff	HFl	—	—	0,000061 m?
Aetzkali	KOH	28,1	1,274	0,00005095 m
Jodammonium	$NH^{4}J$	> 50	—	> 0,00004000
Jodkalium	KJ	58,5	1,7	0,0000410
Chlorammonium	$NH^{4}Cl$	27	1,078	0,0000398
Bromkalium	KBr	38,5	1,347	0,0000348
Kaliumbisulfat	$KHSO^{4}$	31	1,24	0,0000344
Ammoniumnitrat	$NH^{4}NO^{3}$	5,5	1,25	0,0000343 m
Aetznatron	$NaOH$	15,2	1,172	0,00003276 m?
Chlorkalium	KCl	25,8	1,175	0,0000321
Aetzlithion	$LiOH$	11	1,12	0,000030
Jodnatrium	NaJ	64	2,0	0,000027
Fluorkalium	KFl	33,7	1,308	0,00002427 m
Ammoniumsulfat	$(NH^{4})^{2}SO^{4}$	43	1,25	0,00002350 m
Kaliumkarbonat	$K^{2}CO^{3}$	34,3	1,350	0,00002117 m?
Silbernitrat	$AgNO^{3}$	68	2,18	0,0000210
Chlornatrium	$NaCl$	26,4	1,201	0,00002016
Phosphorsäure	$H^{3}PO^{4}$	46,8	1,307	0,00001962 m
Strontiumchlorid	$SrCl^{2}$	34,4	1,38	0,0000177
Kaliumoxalat	$K^{2}C^{2}O^{4}$	22,8	1,17	0,0000170
Chlorcalcium	$CaCl^{2}$	24,0	1,220	0,00001669 m
Natriumnitrat	$NaNO^{3}$	40	1,32	0,0000160 m
Kaliumnitrat	KNO^{3}	22,5	1,151	0,00001550 m
Chlorlithium	$LiCl$	21,2	1,122	0,00001533
Jodlithium	LiJ	62	1,83	0,000015 m
Chlorbaryum	$BaCl^{2}$	26,1	1,284	0,0000149
Chlormagnesium	$MgCl^{2}$	19,4	1,170	0,00001312 m
Kaliumacetat	$KC^{2}H^{3}O^{2}$	35,6	1,178	0,00001203 m
Magnesiumnitrat	$MgN^{2}O^{6}$	28	1,25	0,0000120 m
Kupfernitrat	$CuN^{2}O^{6}$	—	—	0,000011 m
Kaliumbikarbonat	$KHCO^{3}$	20,8	1,15	0,000011
Calciumnitrat	$CaN^{2}O^{6}$	26,7	1,238	0,00000983 m
Chlorcalcium	$CaCl^{2}$	—	—	0,000009
Natriumsulfat	$Na^{2}SO^{4}$	16,8	1,162	0,00000880
Natriumkarbonat	$Na^{2}CO^{3}$	17,5	1,187	0,00000812
Kaliumsulfat	$K^{2}SO^{4}$	10,0	1,081	0,00000806
Oxalsäure	$C^{2}H^{2}O^{4}$	7	1,033	0,00000734
Lithiumsulfat	$Li^{2}SO^{4}$	16	1,15	0,0000064 m
Natriumacetat	$NaC^{2}H^{3}O^{2}$	21,8	1,114	0,00000610 m
Aetzbaryt	$Ba(OH)^{2}$	3,1	1,032	0,00000540
Magnesiumsulfat	$MgSO^{4}$	17,3	1,187	0,00000456
Zinksulfat	$ZnSO^{4}$	23,7	1,285	0,00000452
Kupfersulfat	$CuSO^{4}$	18,1	1,208	0,00000440
Kaliumchlorat	$KClO^{3}$	6,3	1,040	0,00000432
Baryumnitrat	$BaN^{2}O^{6}$	8,4	1,071	0,00000330
Lithiumkarbonat	$Li^{2}CO^{3}$	0,77	1,063	0,00000194
Weinsäure	$C^{4}H^{6}N^{6}$	22,4	1,107	0,00000094 m
Essigsäure	$C^{2}H^{4}O^{2}$	16,6	1,022	0,000000152 m
Ammoniak	NH^{3}	5,3	0,977	0,000000104 m



vermehrt oder verkleinert. Man bedient sich zu diesem Zwecke der verschiedensten Leiter, deren Widerstand bekannt ist, und von denen man nach Belieben bestimmte Widerstände ein- bezw. ausschalten kann. Solche Regulierwiderstände heissen

Rheostaten.

Die beiden Fig. 101 und 102[1]) stellen einen Rheostaten von Wheatstone dar[2]). Auf eine Walze von Serpentin oder Marmor ist eine

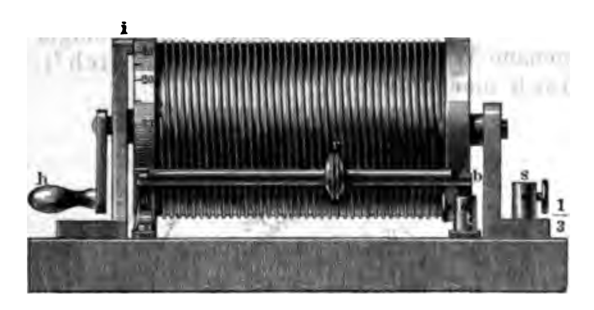


Fig. 101. Rheostat von Wheatstone.

Schraubenlinie ganz flach eingeschnitten und auf diese ein Metalldraht von bekanntem Widerstande aufgewickelt, dessen Ende, auf der rechten Seite in die Masse des Cylinders eintretend, bis zur metallenen Achse desselben fortgeführt und hier aufgelötet ist. Gegen diesen Schraubendraht wird ein kupfernes Röllchen r angedrückt, welches mit einer der Dicke des Drahtes entsprechenden Rinne versehen ist. Es ist auf einem Metallstabe ab verschiebbar, welcher an seinen beiden Enden auf starke Federn aufgeschraubt ist, die ihn gegen den Serpentincylinder hin drücken. Durch Drehung der Kurbel h wird die Rolle r, den Schraubenwindungen des Drahtes folgend, auf dem Stäbchen ab nach der einen oder anderen Seite hin fortgeschoben.



Fig. 102. Rheostat von Wheatstone.

Wenn nun dieses Instrument in der Weise in den Schliessungsbogen eines galvanischen Rheomotors eingeschaltet wird, dass der eine Zuleitungsdraht in das Messingsäulchen bei s, der andere in das Messingsäulchen bei t eingeschraubt wird, so gelangt der bei s eintretende Strom durch den Messingträger zur Metallachse des Steincylinders — die aber nicht durchgeht — und von dieser auf den Draht, dessen Windungen er bis zur Rolle r durchläuft, von welcher er dann über b zum Messingsäulchen t gelangt. Je nachdem man

---

[1]) Aus Müller-Pouillet, Physik III.
[2]) Phil. Trans. f. 1843; Pogg. Ann. Phys. Chem. 62, p. 509.

also durch Drehen mittelst der Kurbel h das Röllchen an eine andere Stelle des Drahtes bringt, kann man den Strom beliebig durch eine grössere oder geringere Anzahl von Windungen schieben.

Der Stab a b trägt eine Teilung, so dass jeder Teilstrich einer Windung des Drahtes entspricht und dass das Röllchen auf dem Nullpunkte der Teilung steht, wenn seine Rinne gerade auf dem Anfangspunkte der Windungen, auf der rechten Seite des Cylinders aufsitzt. Um noch Teile der Windungen ablesen zu können, ist die Messingfassung des Steincylinders in 100 gleiche Teile geteilt und diese Teilung wird an einem Index bei i abgelesen.

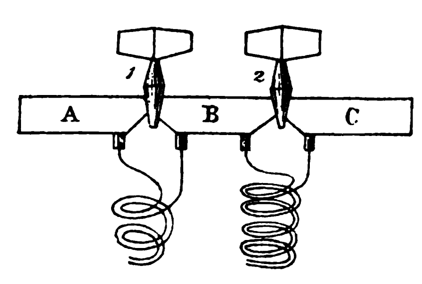


Fig. 103. Stöpselrheostat.

Sehr ausgedehnte Verwendung findet der Stöpselrheostat von Siemens & Halske (Fig. 103 und 104)[1]. Er ist aus isolierten Metalldrähten hergestellt, und die längeren Drähte sind auf Holzrollen aufgewickelt, wobei die Rollen bifilar gewickelt sind. Die beiden

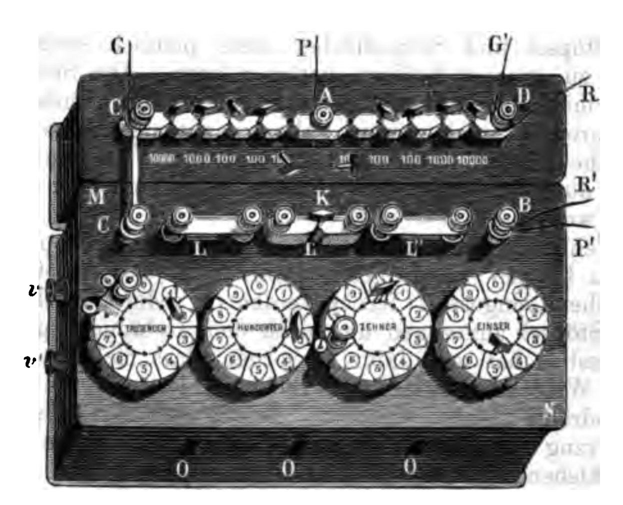


Fig. 104. Stöpselrheostat von Siemens & Halske.

Enden einer Rolle endigen in die beiden Messingmassen A und B, welche voneinander durch ein Loch getrennt sind, das gestöpselt werden kann. Durch Entfernen des Stöpsels kann die Rolle in den Stromkreis geschaltet werden, während der Strom bei eingestecktem Stöpsel durch diesen und nicht durch die Rolle geht. Man kann die einzelnen Spulen wie Gewichtssätze kombinieren, wenn man den Widerständen derselben die Werte 1, 1, 2, 2, 5; 10, 10, 20, 50; 100, 100, 200, 500; 1000, 1000, 2000, 5000 erteilt. Man hat auf diese Weise 10000 Einheiten und kann Widerstände nach Belieben kombinieren.

[1]) Aus Wallentin, Mod. Elektr. Stuttgart, Ferd. Enke.

Nach der Grösse des Widerstandes hat man eine verschiedene Zahl von Stöpseln einzusetzen oder herauszuziehen.

Da die Stöpsel, insbesondere wegen der nicht immer vollkommenen metallischen Berührung nicht widerstandslos sind, so führt man bei jeder Kombination eine variable Zahl von Konstanten ein, deren Effekt nicht immer vernachlässigt werden kann. Man hat deshalb kreisförmige Widerstandskästen eingerichtet, von denen jeder 9 ganz gleiche Spulen enthält, die untereinander durch 10 Kupferplatten verbunden sind, die von 0 bis 9 numeriert werden. Zwischen 9 und 0 ist keine Verbindung. Im Mittelpunkte befindet sich eine Kupferscheibe, welche mit der Platte 0 des kreisförmigen Rahmens durch die Kupferstreifen L, L′, L″ verbunden ist. Die Stöpsel schaltet man zwischen Kupferscheibe und Randplatten ein. Für jeden derartigen Rahmen ist nur eine bestimmte Anzahl von Stöpseln angebracht, und diese sind immer in Funktion, so dass man den durch dieselben in den Stromkreis eingeführten Widerstand als konstant betrachten kann.

Gewöhnlich sind in diesen Widerstandskräften 4 Rahmen angebracht, welche den Einheiten, Zehnern, Hundertern und Tausendern der Widerstände entsprechen. Solche Widerstände heissen Dekadenwiderstände.

Beim Gebrauche dieser Stöpselrheostaten ist darauf zu achten, dass die Stöpsel und Stöpsellöcher stets peinlich sauber sind, weil man sonst zu grossen Fehlern kommen kann. Die Stöpsel sind deshalb öfter mit rauhem Papier und ab und zu mit feinstem Schmirgelpapier abzureiben; in letzterem Falle muss ein sauberes Abreiben mit einem Tuche folgen. Die Löcher reibt man mit einem passenden Holzkonus aus; Schmirgel und ähnliche Reinigungsmittel dürfen nicht verwendet werden.

Um Fehler, welche rein gehaltene Stöpsel und Stöpsellöcher noch verursachen können, zu vermeiden, werden die Stöpsel stets mit leisem Drucke drehend eingesetzt; ferner werden vor jeder endgültigen Messung sämtliche Stöpsel angezogen und nach dem Gebrauche gelockert.

Schliesslich hat man dafür zu sorgen, dass nicht zu starke Ströme durch die Widerstandsspulen geschickt werden, da die Seideisolation der Seidendrähte leicht verkohlt. Häufig erhalten die Spulen noch einen Ueberzug von Paraffin, der als Schutzmittel gegen Feuchtwerden und Verschieben der Drähte wirkt.

Der Rheostatenkasten besitzt eine Oeffnung, um ein Thermometer einzuführen.

Bei genauen Messungen ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass, bei Verwendung verschiedenartiger Metalle im Rheostaten, ein Widerstandsdraht mit seinen Zuleitungen ein Thermoelement bildet, dessen eine Lötstelle beim Stromdurchgang erwärmt, die andere abgekühlt wird, das demnach eine elektromotorische Gegenkraft darbietet. Es ist daher ratsam, solche Widerstandsmaterialien zu wählen, deren Thermokraft gegen Messing und Kupfer gering ist.

Für manche Zwecke besser sind (Fig. 105)[1]) die Kurbelrheostaten, die als Widerstandsballast leicht und bequem in den Stromkreis einzuschalten sind. Die Metalldrahtspiralen sind innerhalb eines

[1]) Aus Wallentin, Mod. Elektr.

Holzrahmens in der aus der Figur ersichtlichen Weise nebeneinander ausgespannt und mit den Kontaktknöpfen 0 bis 10 leitend verbunden. Auf letzteren schleift, durch eine Feder niedergedrückt, die mit dem Griffe K verstellbare Messingschiene, wodurch zwischen den Klemmen mehr oder weniger Widerstand eingeschaltet wird. Damit beim Drehen der Kurbel keine Stromunterbrechung eintritt, ist die Messingschiene so breit, dass sie einen Kontaktknopf nicht früher verlässt bis sie bereits auf dem folgenden aufliegt. Mittelst dieses Apparates kann man auch den Strom ohne Schaden unterbrechen, indem man durch Drehen der Kurbel immer grösseren Widerstand einschaltet und den so geschwächten Strom unterbricht.

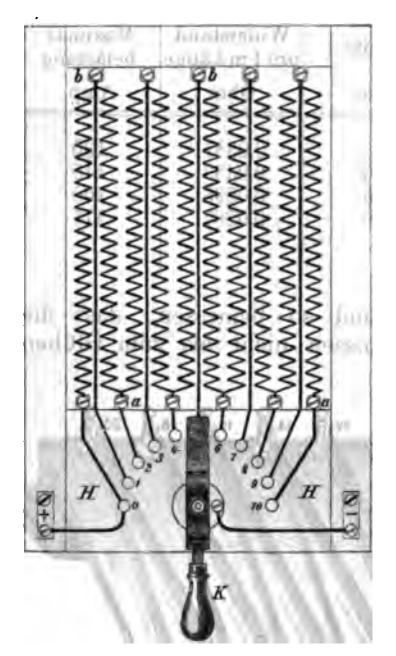


Fig. 105. Kurbelrheostat.

Die Widerstände der einzelnen Drahtabteilungen bemisst man am besten wieder in ähnlicher Weise wie bei einem Gewichtssatze, also 1, 2, 2, 5, 10, 20. 20, 50, 100 etc. Ω.

Will man sich einen solchen Regulierwiderstand herstellen, so hat man dabei zu bedenken, dass in den Drähten vernichtete elektrische Energie in Wärmeenergie umgesetzt wird. Da nun der Widerstand eines Drahtes umgekehrt proportional seinem Querschnitt ist, so liefern die dünnsten Drähte wohl den grössten Widerstand; sie erfahren aber dabei eine Erwärmung, welche je nach der Intensität des hindurchgeschickten Stromes sich zum Glühen und Schmelzen des Drahtes steigern kann, was natürlich vermieden werden muss. Nachstehende Tabelle über den Widerstand von Geitners Nickelindrähten (s. o.) giebt Aufschluss über den Zusammenhang des Drahtdurchmessers, des Widerstandes und des Erglühens [1]).

Durchmesser mm	Widerstand pro 1 m Länge Ohm	Das Glühen beginnt bei Amp.	Durchmesser mm	Widerstand pro 1 m Länge Ohm	Das Glühen beginnt bei Amp.
0,2	13,0	1,7	1,25	0,33	20,0
0.4	3,2	4,0	1,50	0,23	32,0
0.6	1,41	7,0	1,75	0,16	40,0
0.8	0,79	9,5	2,0	0,13	45,0
1,0	0,51	14,5			

Für starke Ströme reicht die Anwendung von Drähten nicht aus, weil die Abkühlung eines Drahtes mit zunehmender Dicke immer un-

[1]) Oettel, Anleitung zu elektrochem. Versuchen, p. 55.

günstiger wird. Man nimmt dann besser schmale Streifen von dünnem Nickelinblech, welche bei gleichem Querschnitt wie ein Draht viel stärkere Ströme vertragen können, ohne zum Erglühen zu kommen.

Nach Angaben von Geitners Fabrik in Auerhammer zeigen:

Nickelinstreifen von 0,3 mm Dicke

Breite mm	Widerstand pro 1 m Länge Ohm	Maximalbelastung Amp.	Breite mm	Widerstand pro 1 m Länge Ohm	Maximalbelastung Amp.
10	0,133	40	35	0,0381	130
15	0,0889	60	40	0,0333	145
20	0,0667	80	45	0,0296	160
25	0,0533	95	50	0,0267	175
30	0,0444	110			

„Vorstehende Maximalbelastungen sind so bemessen, dass die Streifen bei normalen Abkühlungsverhältnissen nicht bis zum Glühen

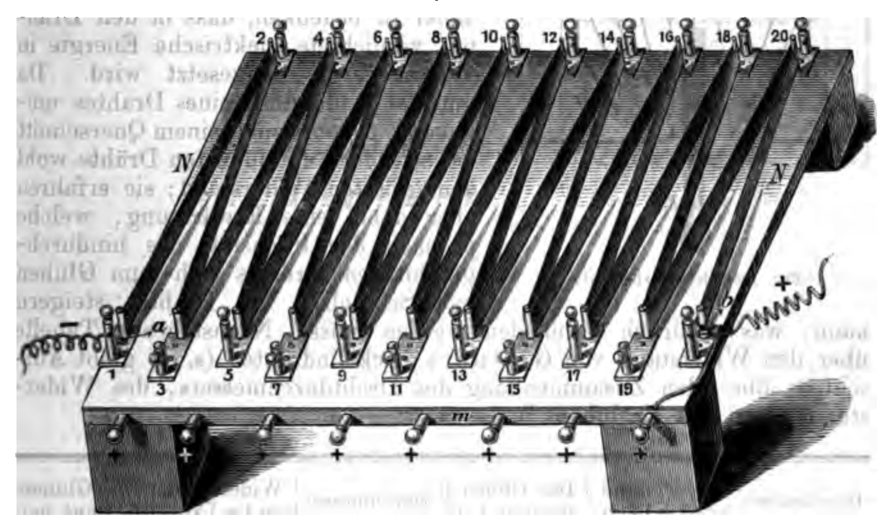


Fig. 106. Rheostat von Classen.

kommen. Ein Durchschmelzen erfolgt erst bei der zwei- bis dreifachen Stromstärke. Die Verbindung mehrerer Streifen geschieht durch Hartlöten oder durch Verschraubung."

Für elektrolytische Analysen hat A. Classen [1]) einen Rheostaten konstruiert, bei welchem als Widerstand ein feinmaschiges Neusilberdrahtnetz verwendet wird. Die Einrichtung geht aus Fig. 106 [1]) hervor ($^1/_2$ natürlicher Grösse). Der Strom der Batterie tritt bei a ein, zirkuliert in dem Neusilberwiderstand N und geht bei b zur Batterie

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, p. 360.

zurück. Zur Ausführung von Elektrolysen kann man die als negative Elektrode dienende Platinschale beliebig mit den Polschrauben 1 bis 20 verbinden, während das als positive Elektrode dienende Platinblech mit den + bezeichneten Polschrauben verbunden wird. Der Apparat gestattet demnach die Ausführung von acht verschiedenen Versuchen gleichzeitig.

Für sehr starke Ströme werden als Widerstände auch Röhren, die eventuell Wasserkühlung erhalten, angewendet.

Als Material für die Regulierwiderstände dienen Metalle und Metalllegierungen aller Art (vergl. die obige Tabelle), die einen hohen spezifischen Widerstand mit geringem Temperaturkoeffizienten verbinden; sollen die Widerstände lange Zeit ihren Wert unverändert beibehalten, so muss das Material zinkfrei sein.

Statt metallischer Leiter kann man als Widerstand auch Kohlenstäbe oder -Platten verwenden. Ein vielfach verwendeter Rheostat dieser Art ist die „Lampenbatterie", eine Anzahl parallel geschalteter Glühlampen, die man in Gruppen oder einzeln aus- und einschalten kann.

Sehr grosse Widerstände stellt man aus Graphit her. Siemens & Halske bringen solche von 10 bis 100 Millionen Einheiten in den Handel. Es werden zu diesem Zwecke polierte Nuten eines Ebonitstückes mit dem reinsten Graphit stark eingerieben, an die Enden Kontaktstücke angeschraubt, dieselben mit dem Graphit der Nute durch Stanniol verbunden, und das Ganze sorgfältig von der Luft abgeschlossen. Diese Widerstände sind von der Temperatur wenig abhängig und verändern sich langsam mit der Zeit.

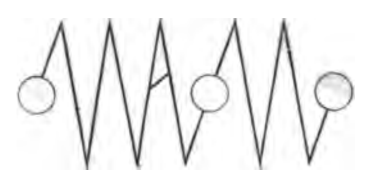


Fig. 107. Graphitwiderstand.

Cohn & Arons[1]) haben Graphitwiderstände auf Glas hergestellt (Fig. 107)[2]). Auf ein nicht allzu feines, mattes Glas werden mit einem Bleistift Striche und grössere Kreise wie nebenstehend gezogen; die Striche bilden die Widerstände, während die ausgefüllten Kreise für die Zuleitungen verwendet werden; auf diese Kreise werden gut abgeschliffene Glasröhrchen sauber aufgekittet. Letztere bilden, mit Quecksilber gefüllt, die Elektroden, welche konstant mit anderen Quecksilbernäpfen verbunden werden; erst an den letzteren werden die erforderlichen Umschaltungen vorgenommen. Die Graphitwiderstände werden in kleine Holzkästchen eingesetzt, aus denen nur die Enden der erwähnten Glasröhrchen hervorragen; im übrigen sind die Kästchen gut verschlossen. Dieselben dürfen nicht bewegt werden. Man kann die Graphitstriche nicht durch einen Lacküberzug schützen.

Endlich kann man auch Flüssigkeiten als Rheostaten verwenden. Sehr geeignet dazu ist z. B. eine schwache Zinkvitriollösung; die Elektroden bestehen aus reinem, amalgamiertem Zink und befinden sich in zwei Gefässen von passender Grösse, die durch eine enge Röhre verbunden werden. Während des Gebrauchs wechselt man von Zeit zu Zeit die Stromrichtung.

---

[1]) Wiedemanns Ann. 28, p. 454.
[2]) Aus Kittler, Elektrotechnik.

Das Universalgalvanometer von Siemens

ist eine Kombination eines Galvanometers mit der Wheatstoneschen Brücke und kann zur Messung von Stromstärken, elektromotorischen Kräften und Widerständen Verwendung finden.

Es besteht (Fig. 108 und 109) [1]) aus einer kreisförmigen Holzplatte A A, in deren Mittelpunkt sich auf einem vertikalen Zapfen

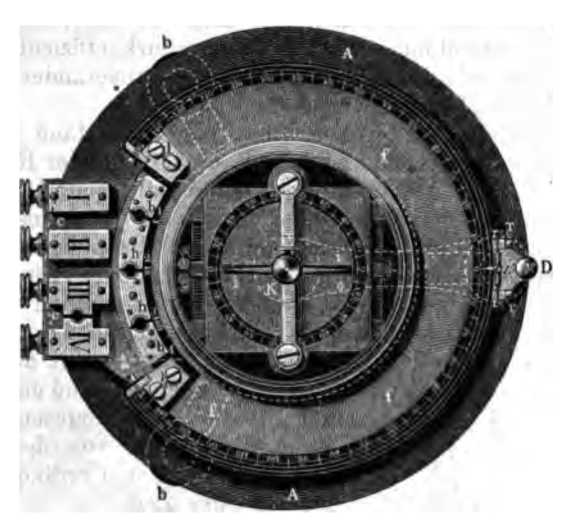


Fig. 108. Universalgalvanometer von Siemens & Halske.

eine ca. 2½ cm dicke Holzscheibe C dreht, auf deren seitlichem Fortsatze c vier mit Klemmschrauben versehene Metallplatten I bis IV befestigt sind, von denen III und IV mittelst eines Metallstöpsels verbunden werden können. Auf der Holzscheibe ruht eine kreisrunde Schieferplatte f, welche über den Platten I bis IV ausgeschnitten ist und ein gewöhnliches Galvanometer mit einer an einem Coconfaden hängenden astatischen Nadel trägt, welche letztere durch einen kleinen Magnet kompensiert werden kann, der an dem den Faden tragenden Knopfe k befestigt ist. Rechts und links, 20° von der Nulllage entfernt, wird die Nadel durch Elfenbeinsäulchen aufgehalten. Die Drahtwindungen des Galvanometers haben einen Widerstand = 10 SE oder 10 Ω. Am Rande der Schieferplatte befinden sich 4 Metallplatten h_1 bis h_4, die durch Stöpsel verbunden werden können. Dieselben sind mit den Enden dreier Drahtspiralen von 1, 10 und 100 (oder auch 10, 100, 1000) SE- oder Ω-Widerstand verlötet, so dass zwischen h_1 und h_2 der Widerstand 1, zwischen h_2 und h_3 der Widerstand 10, zwischen h_3 und h_4 der Widerstand 100 ein- und ausgeschaltet werden kann. Ausserdem ist h_4 mit der Platte II, h_1 mit dem einen Ende des Galvanometerdrahtes, Platte IV mit dem anderen Ende des letz-

[1]) Müller-Pouillet, Physik, 9. Aufl., 3.

teren verbunden, wie die Figur 110 zeigt. Am Umfange der Schieferplatte ist eine flache Rinne eingedreht, in welche ein Platindraht zur Hälfte seiner Dicke versenkt ist, dessen Enden an die Metallplatten l und l_1 angeschraubt sind. Von den letzteren ist l mit h_1, l_1 mit III durch dicke Kupferstreifen verbunden. Auf der Schiefertafel befindet sich eine Kreisteilung in Grade, welche den am Umfange eingelegten Draht von seiner Mitte aus nach beiden Seiten zu in je 150 gleiche Teile teilt.

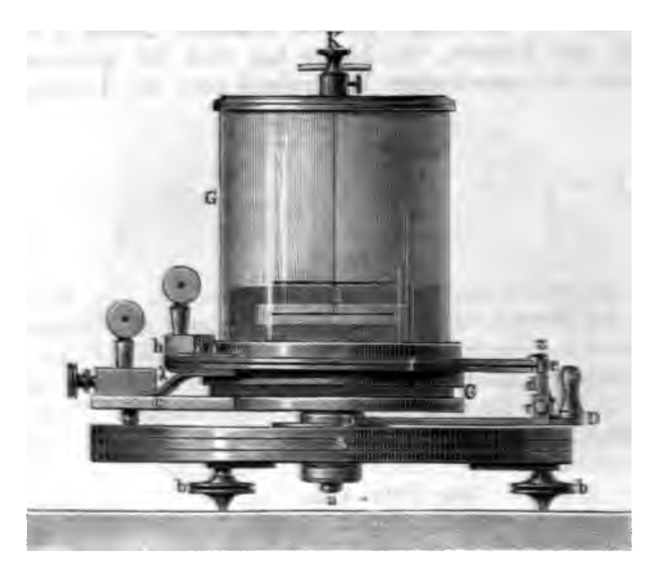


Fig. 109. Universalgalvanometer von Siemens & Halske.

Gegen den Draht wird durch eine Feder eine zwischen Spitzen laufende Rolle c aus Platin angedrückt, welche durch die Teile d r an dem Arme D befestigt ist, der sich um den centralen Zapfen mittelst des Griffes g drehen lässt. Die jeweilige Stellung des Rollenkontaktes wird mittelst des Zeigers z am Teilkreise abgelesen. Der Arm, also auch die Rolle, ist mit Platte l in leitender Verbindung.

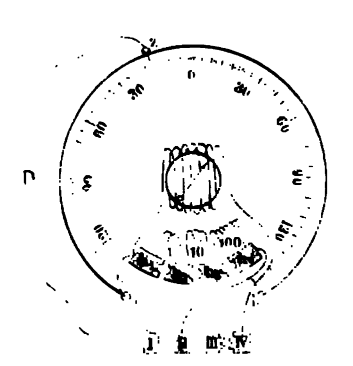


Fig. 110. Verbindungen im Universalgalvanometer von Siemens & Halske.

Als Widerstandsmesser nach Wheatstones Methode funktioniert das Instrument, wenn man die Platten I und II mit einem Elemente verbindet, den zu messenden Widerstand zwischen II und IV einschaltet und endlich noch den Stöpsel zwischen III und IV einsetzt. Zwischen h_1 und h_2 schaltet man dann denjenigen Widerstand ein, der dem zu messenden der Grösse nach am nächsten steht und stellt dann den Rollenkontakt so, dass kein Ausschlag erfolgt. Es verhält sich dann der zu messende Widerstand W zu dem Widerstande R zwischen h_1 und h_2 wie der Bogen $l_1 z$ zu dem Bogen $l z$.

Das Universalgalvanometer von Siemens

ist eine Kombination eines Galvanometers mit der Wheatstoneschen Brücke und kann zur Messung von Stromstärken, elektromotorischen Kräften und Widerständen Verwendung finden.

Es besteht (Fig. 108 und 109)[1]) aus einer kreisförmigen Holzplatte A A, in deren Mittelpunkt sich auf einem vertikalen Zapfen

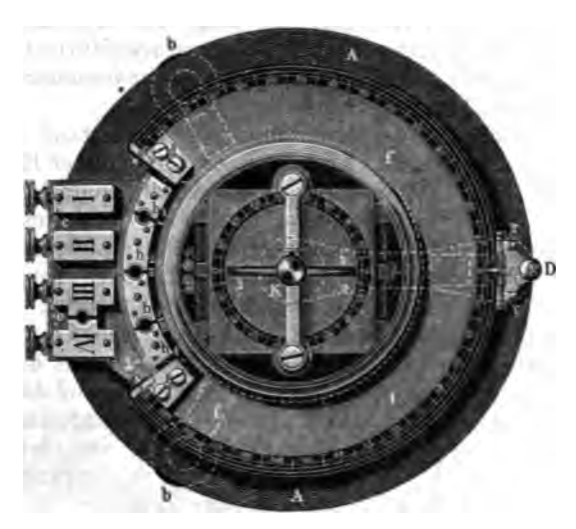


Fig. 108. Universalgalvanometer von Siemens & Halske.

eine ca. $2^1/_2$ cm dicke Holzscheibe C dreht, auf deren seitlichem Fortsatze c vier mit Klemmschrauben versehene Metallplatten I bis IV befestigt sind, von denen III und IV mittelst eines Metallstöpsels verbunden werden können. Auf der Holzscheibe ruht eine kreisrunde Schieferplatte f, welche über den Platten I bis IV ausgeschnitten ist und ein gewöhnliches Galvanometer mit einer an einem Coconfaden hängenden astatischen Nadel trägt, welche letztere durch einen kleinen Magnet kompensiert werden kann, der an dem den Faden tragenden Knopfe k befestigt ist. Rechts und links, 20° von der Nulllage entfernt, wird die Nadel durch Elfenbeinsäulchen aufgehalten. Die Drahtwindungen des Galvanometers haben einen Widerstand = 10 SE oder 10 Ω. Am Rande der Schieferplatte befinden sich 4 Metallplatten h_1 bis h_4, die durch Stöpsel verbunden werden können. Dieselben sind mit den Enden dreier Drahtspiralen von 1, 10 und 100 (oder auch 10, 100, 1000) SE- oder Ω-Widerstand verlötet, so dass zwischen h_1 und h_2 der Widerstand 1, zwischen h_2 und h_3 der Widerstand 10, zwischen h_3 und h_4 der Widerstand 100 ein- und ausgeschaltet werden kann. Ausserdem ist h_4 mit der Platte II, h_1 mit dem einen Ende des Galvanometerdrahtes, Platte IV mit dem anderen Ende des letz-

[1]) Müller-Pouillet, Physik, 9. Aufl., 3.

Elektrische Arbeitsfähigkeit chemischer Vorgänge.

Wenn ein chemischer Vorgang dazu benutzt wird, Elektricität zu erzeugen, so geht nicht die ganze bei der chemischen Umsetzung frei werdende Energiemenge in Elektricität über, sondern nur ein Teil davon.

Schreibt man die Formel eines chemischen Vorganges in Aequivalentgewichten und bedeutet zugleich das Aequivalentgewicht die Masse jedes Körpers in Grammen, so entsprechen dem Vorgange die aus den Wärmetönungen durch Division durch die Wertigkeit erhaltenen Aequivalentwärmen in Gramm-Cal. Der in Elektricität verwandelbare Teil dieser Aequivalentwärme heisst die Arbeitsfähigkeit (β); das Verhältnis der Arbeitsfähigkeit zur Aequivalentwärme ist der elektrische Wirkungsgrad des chemischen Vorganges.

Wirkt der Strom i während der Zeit t und besitzt die Stromquelle, in welcher sich nur ein einfacher chemischer Vorgang abspielen soll, z. B. Ag | AgJ | J | C die elektromotorische Kraft E, so ist die geleistete Arbeit E i t Volt-Coulomb = 0,102 E i t kgmtr. (s. S. 102). Zugleich wird nach dem Faradayschen Gesetze die Menge 0,000010386 α i t grm. aufgelöst, in welchem Ausdruck 0,000010386 das elektrochemische Aequivalent des Wasserstoffs ist und α das chemische Aequivalentgewicht des betreffenden Elementes, somit das Produkt beider das elektrochemische Aequivalent des letzteren bedeutet. Wenn der Vorgang die Arbeitsfähigkeit β besitzt, so entspricht dieser Auflösung der Verbrauch von 0,000010386 β i t grm.-cal. = 0,43 . 0,000010386 β i t kgmtr. Setzt man dies dem vorher gefundenen Ausdruck gleich, so ergiebt sich

$$E = 0{,}000043\ \beta \text{ Volt.}$$

Spielen sich in einem Elemente gleichzeitig zwei chemische Vorgänge ab, von denen der eine Energie liefert, der andere verbraucht, so ist für β die Differenz der Arbeitsfähigkeiten zu setzen.

Arbeitsfähigkeit chemischer Vorgänge, ausgedrückt in Calorien für 1 Aequivalent [1]).

	Cl	Br	$^1/_2$ SO^4	NO^3	J
$^1/_2$ Zn	49 000	42 000	44 000—34 000	40 000—32 000	30 000
$^1/_2$ Cd	30 000	35 000	36 000—26 000	33 000—25 000	24 000
$^1/_2$ Fe	38 000	—	34 000—24 000	—	—
$^1/_2$ Pb	—	30 000	—	30 000—21 000	—
$^1/_2$ Cu	23 000	16 000	19 000— 9 000	18 000—10 000	—
Ag	24 000	21 000	—	—	15 000
Hg	24 000	16 000	—	—	12 000
$^1/_4$ Pt	10 000	—	—	—	—
$^1/_3$ Au	6 000	—	—	—	—

Die Acetate sind wahrscheinlich den Nitraten nahezu gleich.

Nach derselben Formel erhält man das Maximum der elektromotorischen Kraft, welche erforderlich ist, um in einer elektrolytischen Zelle eine Zersetzung auszuführen, z. B. das Element Zn | $ZnCl^2$ | AgCl | Ag hat eine elektromotorische Kraft = 0,000043 . (49000 — 24000) = 1,09 Volt. Zur Zerlegung von AgCl gebraucht man höchstens 0,000043 . 24000 = 1,04 Volt.

[1]) Braun, Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 673.

Galvanische Polarisation.

Mehrfach wurde bereits darauf hingewiesen, dass sowohl bei galvanischen Batterien wie in elektrolytischen Bädern bei Durchgang des primären Stromes ein diesem entgegengesetzt gerichteter und ihn demgemäss schwächender Strom dadurch hervorgerufen wird, dass infolge der chemischen Reaktionen die Elektroden Ueberzüge — z. B. von Gasen wie Wasserstoff und Sauerstoff — erhalten, deren Polarität der ursprünglichen entgegengesetzt ist. Es entsteht durch diese Veränderungen der Elektrodenoberflächen, die man als „galvanische Polarisation" bezeichnet, in jedem Elemente und jeder elektrolytischen Zelle ein Sekundärelement, welches Gegenströme, Polarisationsströme erzeugt. Ihr Vorhandensein macht die Formulierung des Ohmschen Gesetzes zu folgendem Ausdrucke nötig

$$i = \frac{e - e_p}{W},$$

wo i, e und W die bekannte Bedeutung haben, e_p die elektromotorische Gegenkraft des Polarisationsstromes ausdrücken soll.

Die Stärke der Polarisierung der Elektroden ist von der Natur der Elektroden und der zersetzten Flüssigkeit abhängig; sie wächst im allgemeinen bis zu einem Maximum, welches z. B. bei Platinelektroden in Wasser 2.7 Volt beträgt [1].

In elektrolytischen Zellen, welche poröse Scheidewände aus Pergamentpapier, Thon oder dergl. enthalten, nimmt die elektromotorische Gegenkraft dann besonders höhere Werte an, wenn die verschiedenartigen Flüssigkeiten der beiden Abteilungen miteinander einen Niederschlag geben, welcher sich in den Poren der Scheidewand festsetzen und so eine Niederschlagsmembran bilden kann [2].

Um die schwächenden und störenden Einflüsse der Polarisationsströme nach Möglichkeit aufzuheben, hat man dafür Sorge zu tragen, dass bei den elektrolytischen Prozessen auftretender Wasserstoff und

[1]) Siehe J. Roszkowski, Zeitschr. phys. Chem. 1894. 15. p. 267.

[2]) Vgl. darüber Ostwald, Zeitschr. phys. Chem. 1890. 6. 71. — Tammann, daselbst p. 237. — Oberbeck, Wiedemanns Ann. Phys. Chem. 1891. 42. p. 194—204. — Springmann, Wiedemanns Ann. Phys. Chem. 1894. p. 140.

Sauerstoff verbraucht und somit verhindert wird, sich an den Elektrodenoberflächen abzulagern. Wir sahen bereits Beispiele derart bei den konstanten Batterien.

In elektrolytischen Bädern muss man in derselben Weise dafür Sorge tragen, dass Oxydations- und Reduktionsprozesse gleichzeitig von statten gehen können. Das lässt sich z. B. erreichen bei der Metallabscheidung unter Anwendung löslicher Anoden. Hängt man in ein Kupferbad Anoden und Kathoden aus Kupfer, so wird sich an letzteren Kupfer ausscheiden und der Wasserstoff geht in chemische Bindung; die Anoden werden durch den Sauerstoff oxydiert und gehen durch die gebildete Säure in Lösung; den Kreislauf zeigen die Gleichungen:

$$H^2O = H^2 + O$$
$$Cu\,SO^4 + H^2 = Cu + H^2SO^4$$
$$Cu + O = Cu\,O$$
$$Cu\,O + H^2SO^4 = Cu\,SO^4 + H^2O.$$

In andern Fällen wird man die Polarisation bei Reduktionsprozessen verhindern können dadurch, dass man leicht oxydierbare Substanzen, namentlich organische, in das Bad giebt, die durch den Sauerstoff entweder verbrannt oder in nutzbarer Weise umgewandelt werden, oder, indem man den Sauerstoff zur Rückoxydierung von Anfangslaugen verwertet.

Der zweite Teil dieses Buches wird Gelegenheit geben, darauf mehrfach an praktischen Beispielen zurückzukommen.

Theorie der Elektrolyse und des galvanischen Stromes.

Alexander von Humboldt beobachtete 1797 beim Kontakt von Zink, Silber und Wasser eine Oxydation des Zinks und eine Entwickelung von Wasserstoff am Silber. Im Frühjahre 1800 gelang es als erstem Ritter in Jena [1]), aus Wasser mittelst des elektrischen Stromes Wasserstoff und Sauerstoff abzuscheiden und beide Gase durch elektrische Zündung wieder zu vereinigen. Dass in Wirklichkeit nicht das Wasser zerlegt war, dass dessen Komponenten nur sekundäre Produkte waren, und dass reines Wasser den Strom gar nicht leitet, ist mit Sicherheit erst in neuerer Zeit erkannt und von Kohlrausch [2]) bewiesen worden. Die Zerlegung geht nur vor sich, wenn das Wasser Säure oder Gase oder Salze enthält; dass das Endresultat dasselbe ist, wie wenn das Wasser direkt zerlegt würde, kommt daher, dass z. B. bei Gegenwart von Schwefelsäure diese durch den Strom einerseits in H^2 und andererseits in SO^4, das, als solches nicht existenzfähig, sogleich in SO^3 und O weiter zerfällt, zerlegt wird. SO^3 löst sich in H^2O sofort zu H^2SO^4, so dass die ursprüngliche Schwefelsäure regeneriert und H und O als solche in Freiheit gesetzt werden. Es fragt sich nun, warum diese Gase sich an den Elektroden ansammeln, während die übrige Strombahn innerhalb der Flüssigkeit unverändert bleibt.

Grotthuss fand dafür folgende Erklärung: Nehmen wir als Elektrolyten Salzsäure an und bezeichnen wir die Elektroden, an denen die Abscheidung von H und Cl als Gase stattfindet, mit + P und — P, so soll in jedem Salzsäuremoleküle der Wasserstoff positiv, das Chlor negativ elektrisch sein und unter dem Einflusse der Pole folgende Lagerung eintreten:

$$-P\ \underset{+\ -}{\text{H}[illegible]}\ \text{HCl}\ \underset{+\ -}{\text{HCl}}\ \underset{}{\text{HCl}} + P.$$

Der negative Pol zieht von d[illegible]stliegenden Molekül HCl den positiven Wasserstoff an sich, w[illegible] sogleich als Gas frei wird;

---

[1]) E. Hoppe, Zur Geschichte des Voltaschen Spannungsgesetzes. Elektrotechn. Zeitschr. 9, p. 36.

[2]) S. Sitzungsber. der preuss. Akad. d. Wiss. 1894, Nr. 16, p. 295.

während sich derselbe Vorgang an der positiven Elektrode umgekehrt abspielt, so dass dort das negative Chlor abgeschieden wird. Die Molekülreste Cl und H werden von den entgegengesetzten elektrischen Polen abgestossen und verbinden sich mit dem H bezw. dem Cl der benachbarten Moleküle Salzsäure, und das setzt sich durch die ganze Strombahn fort, so dass nur an den Polen je ein Bestandteil zur Abscheidung gelangt, während die zwischenliegende Salzsäureschicht infolge der sofortigen Wiedervereinigung der getrennten, benachbarten, entgegengesetzten elektrischen Körper unverändert bleibt. Es liegt auf der Hand, dass nach dieser Annahme die Abscheidung von Cl und H an den Elektroden nur eintreten kann, wenn die Anziehung der Elektroden auf die entgegengesetzt elektrischen Atome grösser ist als die dieselben im Molekül zusammenhaltende Affinität. Der Eintritt der Zersetzung wäre dann aber von einer gewissen Grösse des Potentialunterschiedes der Pole, also auch von einer gewissen Grösse der Stromintensität abhängig und müsste sogleich mit einer gewissen Lebhaftigkeit vor sich gehen.

Nun stellt aber Faradays elektrolytisches Gesetz fest, dass ganz allgemein eine Proportionalität zwischen Stromstärke und Elektrolyse bis zu den schwächsten Strömen abwärts herrscht. Dieser Forderung wird die Grotthussche Erklärung nicht gerecht.

Sie wird behoben durch die Annahme von Clausius u. a., nach welcher die Moleküle eines Elektrolyten nie in Ruhe sind, sich vielmehr, auch wenn kein Strom hindurchgeht, nach allen Richtungen fortschreitend bewegen, und dass stets ein Teil derselben im Zerfall begriffen — dissociiert — ist, während andere durch Wiedervereinigung der Bestandteile neu gebildet werden. Solange kein Strom durch den Elektrolyt geschickt wird, verteilen sich seine Bestandteile in völlig gleichförmiger Weise durch die ganze Masse; sobald aber ein Strom hindurchgeht, addiert sich zu jeder Bewegung eines elektropositiven Bestandteils eine Komponente in der Richtung des positiven Stroms und ebenso eine Komponente in der Richtung des negativen Stroms zu jeder Bewegung eines elektronegativen Bestandteils. Nur mit den — und nach Arrhenius nur mit den freien, dissociierten — Ionen bewegt sich im Elektrolyten die Elektricität.

Dadurch tritt eine Zustandsänderung im Elektrolyten ein derart, dass die schon auf der Wanderung in der Richtung der positiven Elektrode befindlichen negativen Bestandteile in derselben Richtung eine Beschleunigung erfahren; und ebenso eilen die in der Richtung der negativen Elektrode in Bewegung befindlichen positiven Bestandteile beschleunigt ihrem Ziele zu [1]).

Bei der gleichförmig nach allen Richtungen statthabenden Bewegung der Bestandteile des nicht vom Strome durchflossenen Elektrolyten finden sich bei Stromschluss natürlich auch solche, die sich in einer der anziehenden Richtung der Elektrode entgegengesetzten bewegen. Deren Bewegung wird demgemäss bei Stromdurchgang negativ beschleunigt.

Als Resultat ergiebt sich eine überwiegende Bewegung der positiven

---

[1]) Ueber die Geschwindigkeit elektrolyt. Ionen s. Kohlrausch. Wiedemanns Ann. Phys. 1893, N. F., 50, p. 385.

Teile in der Richtung des positiven und eine ebensolche der negativen Teile in der Richtung des negativen Stroms. Längs der Strombahn zwischen den Elektroden bleiben deshalb die Bestandteile beiderlei Art gleich häufig, so dass die Flüssigkeit im ganzen unverändert bleibt. An den Elektroden dagegen tritt eine Anhäufung der Ionen auf; die positiven an der negativen Elektrode finden nicht genügend negative Ionen zur Wiedervereinigung und ebensowenig die negativen an der positiven Elektrode positive, so scheidet sich der Ueberschuss dann ab. Stets gelangen dabei diejenigen Stoffe zur Abscheidung, welche dazu der kleinsten elektromotorischen Kraft bedürfen.

Diese Theorie ist von den verschiedensten Forschern wie Wiedemann, Grotrian, Kohlrausch, Arrhenius[1]), Ostwald[2]), van't Hoff[3]), Nernst u. a. gestützt und weiter entwickelt worden.

Sie erklärt viele beobachtete Thatsachen. Zunächst steht sie in Einklang mit dem Faradayschen Gesetze; denn sie erklärt, dass schon der geringste Strom an den Elektroden zur Zersetzung Anlass giebt, sowie den Umstand, dass die Leitfähigkeit der Flüssigkeiten mit der Temperatur zunimmt, weil dadurch die molekulare Geschwindigkeit und eventuell auch die relative Anzahl der Teilmoleküle wächst; sie erklärt die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Konzentration. Die grössere Anzahl der zersetzbaren Moleküle muss bis zu einer gewissen Höhe der Bewegung der Elektricität förderlich sein; kann aber auch derselben durch die zahlreichen Begegnungen der Ionen hinderlich werden, woraus sich nach Kohlrausch erklärt, dass das Leitungsvermögen nicht proportional, sondern verzögert wächst mit dem Molekulargehalte der Lösung, ja dass für manche Lösungen bei gewissen Konzentrationen ein Maximum der Leitfähigkeit erreicht wird.

Dass gewisse Verbindungen, wie z. B. reines Wasser, den Strom nicht leiten, also nicht elektrolytisch zersetzt werden, liegt nach dieser Anschauung daran, dass dieselben innerhalb der angewendeten Temperaturen nicht im Zustande der Dissociation sich befinden, also aus Mangel an freien Ionen nicht Träger der Elektricitätsbewegung werden können; alle Mischungen von Säure und Wasser, alle Lösungen leiten gut und werden durch den Strom zersetzt, weil sie dissociierte und in Dissociation befindliche Moleküle enthalten.

Dadurch allein erfolgt zunächst die Zersetzung; die Ionen erhalten dann aus der Potentialdifferenz, dem Elektricitätsgefälle die Kraft, mit der sie nach entgegengesetzten Richtungen getrieben werden; die Geschwindigkeit, mit der diese Wanderung der Ionen erfolgt, ist aber verschieden gross; so legt z. B. das Ion SO^4 nahezu den doppelten Weg zurück, wie das Ion Cu in entgegengesetzter Richtung. Bei der Wanderung erfahren nun die Ionen im Elektrolyten einen Reibungswiderstand; dieser ist der Leitungswiderstand des Elektrolyten und die Ursache der Wärmeentwickelung beim Stromdurchgange.

Diese Theorie über die elektrischen Vorgänge in elektrolytisch leitenden Lösungen gestattet uns auch eine Erklärung für das Entstehen des galvanischen Stromes zu geben, wenigstens soweit es sich

---

[1]) Zeitschr. phys. Chem. 1, p. 630.
[2]) Daselbst 2, p. 270.
[3]) Ebenda 2, p. 777.

um Flüssigkeitsketten, d. h. solche galvanische Elemente handelt[1]), die bei Vermeidung von Metallen nur aus wässerigen Lösungen kombiniert sind, während wir über die elektrischen Vorgänge bei der Berührung zweier Metalle nichts Zuverlässiges wissen.

Wie in Flüssigkeitsketten die elektromotorische Kraft entsteht, ergiebt sich, wenn man die auf die Ionen wirkenden Kräfte betrachtet. Diese sind dreierlei Art: 1. der osmotische — den Gasgesetzen gehorchende — Druck; 2. die elektrischen Kräfte, welche von den elektrostatischen Ladungen der Lösungen herrühren; 3. der Reibungswiderstand der Ionen, der sich aus den Erscheinungen der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen berechnen lässt.

Denkt man sich z. B. eine verdünnte Lösung von Salzsäure mit einer noch verdünnteren in Berührung gebracht, so wird infolge der Diffusion die gelöste Salzsäure bezw. ihre positiven H- und negativen Cl-Ionen von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung wandern, und zwar zunächst nur von dem osmotischen Druckgefälle getrieben, das jede gelöste Substanz von Orten höheren zu solchen niederen Drucks hinzuführen sucht. Druckgefälle und darum treibende Kraft ist für beide Ionen gleich gross, da sie in gleicher Anzahl im Innern der Lösung sind. Da aber die Reibungswiderstände der beiden Ionen verschieden gross sind, so differiert natürlich auch die Geschwindigkeit ihrer Bewegung: die leichter beweglichen + Wasserstoffionen gelangen schneller in die verdünntere Lösung als die trägeren negativen Chlorionen, die länger in der konzentrierteren Lösung verweilen und so entsteht eine Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen. Infolge der elektrostatischen Ladung addieren sich nun aber zu den treibenden Kräften, die vom osmotischen Druck herrühren, solche elektrostatischer Natur, und zwar wirken diese elektrischen Kräfte offenbar in der Weise, dass sie die Wanderung der Chlorionen beschleunigen, die der Wasserstoffionen verlangsamen.

Da die elektrostatischen Ladungen im Vergleiche zur Gesamtmenge der auf den Ionen befindlichen Elektricität natürlich äusserst gering sind, so wird eine Trennung der beiden Ionen in wägbarer Menge bei der Diffusion nicht stattfinden können, und es werden also die elektrostatischen Kräfte sich genau so zu den osmotischen hinzuaddieren, dass die resultierten Geschwindigkeiten der Ionen gleich gross sind.

Um nun die Potentialdifferenz, die auf oben geschilderte Weise bei der Berührung der verschiedenen Flüssigkeiten zu stande kommt, quantitativ zu bestimmen, kann man einmal die Diffusionsgeschwindigkeiten der positiven und negativen Ionen aus ihren Beweglichkeiten — die gleich dem reciproken Werte ihrer Reibungswiderstände sind — und den wirkenden Kräften — also osmotischem Druck und elektrostatischem Potential — berechnen und beide Geschwindigkeiten einander gleich setzen, wobei das elektrostatische Potential die einzige Unbekannte ist; oder man kann die Arbeit berechnen, die ein von der konzentrierteren zu der verdünnteren Lösung fliessender, galvanischer Strom infolge des Ionentransportes zu leisten hat, wodurch man unmittelbar die Potentialdifferenz findet.

[1]) Nernst, Zeitschr. phys. Chem. 2, 1889, p. 617 und 4, 1889, p. 129.

Auch für die galvanischen Ketten ist in ähnlicher Weise von Nernst eine Theorie gegeben worden. Betrachten wir die konstanten Ketten, die ja aus zwei Metallen und zwei Lösungen bestehen, so ergeben sich diejenigen als die kräftigsten, bei welchen die grösste Differenz herrscht zwischen den osmotischen Drucken der in den Lösungen befindlichen Metallionen, denn diese bedingen den Unterschied im elektrischen Potential.

Nehmen wir als konkretes Beispiel das Daniell-Element: Zink in Zinksulfatlösung oder verdünnter Schwefelsäure; Kupfer in Kupfervitriollösung.

Das Zink löst sich zu Zinksulfat und geht dadurch aus dem Zustande des unelektrischen Metalles in den der elektrisch geladenen Zinkionen über; gleichzeitig werden ebenso viele Kupferionen an die Elektrode als unelektrisches Metall abgegeben. Es muss daher an der Zinkelektrode ununterbrochen positive Elektricität aufgenommen, an der Kupferelektrode ebenso viele abgegeben werden, wenn der Vorgang überhaupt stattfinden soll; verbindet man daher beide Metalle leitend miteinander, so erfolgt gleichzeitig mit dem chemischen Prozesse ein elektrischer, und keiner kann ohne den anderen stattfinden.

Dem „Lösungsdruck", mit dem ein Metall in Lösung zu gehen bestrebt ist, wirkt der Druck der in der Lösung befindlichen Metallionen entgegen; und es wird so die elektromotorische Kraft des Zinks um so grösser, je kleiner der Gegendruck der Zinkionen, d. h. je geringer die Konzentration in Bezug auf Zink ist. So ist die Kombination Zink in verdünnter Schwefelsäure besser als Zink in Zinkvitriollösung.

Daraus ergiebt sich, dass die Verhältnisse beim Kupfer gerade umgekehrt liegen müssen; denn je konzentrierter die Kupfervitriollösung ist, um so leichter werden die Kupferionen als Metall zur Abscheidung gelangen können.

Je verschiedener aber diese Druckverhältnisse sich gestalten, um so grösser wird auch die Potentialdifferenz[1]).

[1]) S. a. H. M. Goodwin, Zeitschr. phys. Chem. **13**, 1894, p. 577.

Schaltvorrichtungen; Sicherungen.

Um den elektrischen Strom beliebig ein-, aus- oder umschalten zu können, dienen die verschiedensten Schaltvorrichtungen. Die einfachste Einrichtung dieser Art besteht darin, dass man die Leitung



Fig. 111a.
Ausschalter mit doppeltem Kontakte.



Fig. 111b.
Aeussere Ansicht des Ausschalters.

auf ein kurzes Stück unterbricht und auf die beiden Enden derselben zwei Metallnäpfchen setzt, welche etwas Quecksilber enthalten; ein

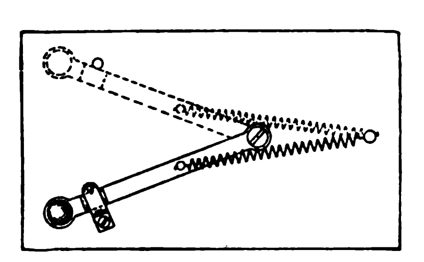


Fig. 112. Prinzip des Schnappschalters.

Drahtbügel passender Grösse, welcher in das Q… cksilber beider Näpfchen taucht, schliesst den Strom, der beim H… heben des Bügels ausgeschaltet wird.

Die Quecksilbernäpfchen können … rtbleiben, so dass der Bügeldraht selbst die Leitung vermitt… ı eine einfache Drehung des Bügels wird dann der Strom ge… ᵣeckmässig wendet man

nun nicht einen einfachen Leitungsdraht als Schaltungsvorrichtung an, sondern bedient sich einer etwas kompendiöseren Form, wie sie die beiden Fig. 111a und b[1]) zeigen.

Beim Einschalten des Stromes hat man dafür zu sorgen, dass der Kontakthebel die ganze Fläche des Leitungskontaktes bedeckt, weil anderenfalls eine Erhitzung der Berührungsstelle eintreten kann.



Fig. 113. Schnappschalter mit freier Bewegung des Kontakthebels.

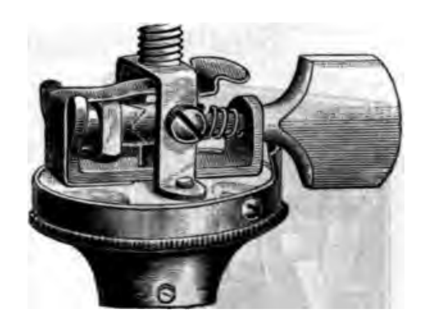


Fig. 114. Ausschalter der Glühlampenfassung.

Beim Ausschalten darf die Platte des Schalthebels nicht zu nahe an der Leitungskontaktplatte bleiben, weil dadurch ein Flammenbogen



Fig. 115a. Glühlampenfassung mit Ausschalter.



Fig. 115b. Sogen. Hahnfassung.



Fig. 116. Doppelpoliger Momentausschalter.

hervorgerufen werden kann. Um in dieser Beziehung vor Zufälligkeiten oder Unaufmerksamkeit geschützt zu sein, sind die Kontakthebel oft so mit Federung versehen, dass dieselben, einmal aus der Ruhelage gebracht, sofort selbstthätig sich möglichst weit von der Berührungsstelle der Leitung entfernen. Eine solche Vorrichtung zeigt

[1]) Fig. 111 bis 116 sind aus Wilke, Elektricität (Spamer, Leipzig 1894) entn.

der „Schnappschalter“ in den Fig. 112 und 113, die ohne weitere Erläuterung klar sind.

Die Berührungsfläche des Ausschalters muss der Stärke des durchgeleiteten Stromes passend gewählt sein und mit federndem Drucke auf dem Kontaktknopfe aufliegen. Letzteres lässt sich dadurch erreichen, dass der Kontakthebel aus einzelnen federnden Blättern zusammengesetzt ist, von denen jedes einzelne auf die Kontaktplatte



Fig. 117. Umschalter mit Stromunterbrechung.



Fig. 118. Umschalter ohne Stromunterbrechung.

drückt, oder man schiebt eine messerartige Platte zwischen zwei federnde Blätter. Letzterer Kontakt wird bei Ausschaltern aller Grössen angewandt, namentlich auch für Starkstrom.

Erwähnt mögen hier auch die Ausschalter der Glühlampenfassung werden, deren Konstruktion durch die Fig. 114 und 115a, b am besten erläutert wird; allerdings finden sich auch mancherlei andere Formen. Zur sichern Verdeckung des Schalters wird derselbe in der Regel mit einer Kapsel aus Metall, Glas oder dergl. versehen, wie das der in Fig. 116 abgebildete doppelpolige Momentausschalter zeigt; die Kontaktfedern desselben schleifen auf den vier keilförmigen Quadranten, die zu einem Ringe zusammengesetzt sind. Je zwei gegenüberstehende Quadranten sind mit Metallplättchen bewehrt, während die beiden

anderen zwischen ihnen liegenden aus isolierendem Materi
liegen nun die Kontaktfedern auf bewehrten Quadrante
Strom geschlossen; dreht man dann den Ring, so h
Federn und schnappen dann von der höchsten Stelle d
rührten Quadranten auf die niedrigste des nächstfolgende
Unterbrechung momentan und sicher stattfindet; in gl
vollzieht sich die Einschaltung. Die grösseren Aussch
Maschinenräumen bleiben, wenn es sich nicht um gefä
nungen handelt, unbedeckt; ausserhalb der Maschinenräun
sie in verschliessbaren Gehäusen an.

Um den elektrischen Strom von einem Wege ab-
anderen zu leiten, bedient man sich der Umschalter.

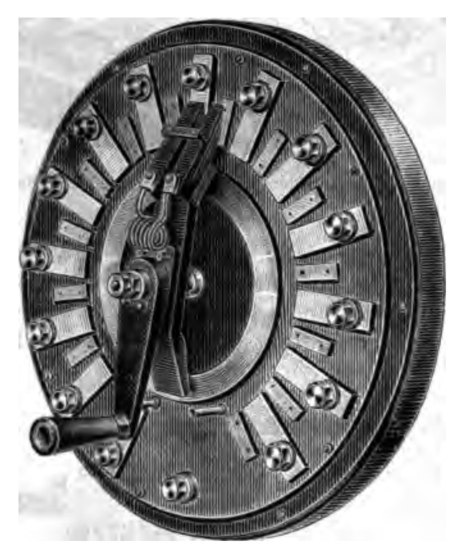


Fig. 119.
Handzellenschalter der Accumulatorenfabrik Hagen i. W.

Streifen, welche in ganz ähnlicher Weise gehandhabt we
Ausschalter. Verlässt beim Umschalten der Schalthebel
für den einen Stromweg, ehe er den für den neuen Strom
so tritt natürlich eine Stromunterbrechung ein. Eine
schaltung mit Stromunterbrechung zeigt Fig. 1

Bei dem in Fig. 118 zur Darstellung gebrachten
eine solche Unterbrechung nicht ein, indem der Schalthel
Kontaktknopf der Leitung erst dann verlässt, wenn er a
des anderen aufliegt.

In derselben Weise werden Umschalter gebrauch
oder weniger Zellen einer Batterie oder auch Widerstä
Stromkreis einzuschalten. Fig. 119 zeigt z. B. einen H
schalter der Accumulatorenfabrik Hagen i. W.

Derselbe hat die Aufgabe, durch Zu-, bezw. Abs
Accumulatorenzellen die Spannung am Bade oder dergl.
erhalten; das ist leicht zu erreichen, indem man die betr

der einzelnen, anzuschaltenden Zellen, welche unter sich und mit der Batterie hintereinander geschaltet sind, mit den verschiedenen Kontaktstücken eines Hebelschalters verbindet und den Hebel jeweilig auf die



Fig. 120. Doppelzellenschalter der Accumulatorenfabrik Hagen i. W.

betreffenden Kontaktstücke stellt. Die Zu-, bezw. Ausschaltung geht ohne Stromunterbrechung vor sich; um einen Kurzschluss der Zelle, an der der Uebergang stattfindet, zu verhindern, hat der Kontakthebel eine kleine Zusatzvorrichtung erhalten. Die Schaltzellen sind der Reihe



Fig. 121. Selbstausschalter.

nach mit den langen Kontaktstücken auf der Grundplatte verbunden, während die kürzeren Kontakte zur Verhinderung des Kurzschlusses dienen.

Die Fig. 120 giebt einen Doppelzellenschalter der Hagener Werke wieder.

Derselbe hat zwei Kontakthebel, welche konzentrisch über die Kontaktstücke gehen: einer der Hebel führt den Zellen den Ladestrom zu, während der zweite den Entladestrom in die Leitung schickt. Lade- und Entladespannung lassen sich so unabhängig voneinander regulieren.

Mittelst des Doppelzellenschalters kann man demnach einen k binierten Dynamoaccumulatorenbetrieb unterhalten.

Sehr häufig werden auch selbstthätige Schalter angewen die unter bestimmten Einflüssen automatisch funktionieren. Fig. zeigt einen Selbstausschalter für schwächere Ströme der Hag Accumulatorenfabrik.

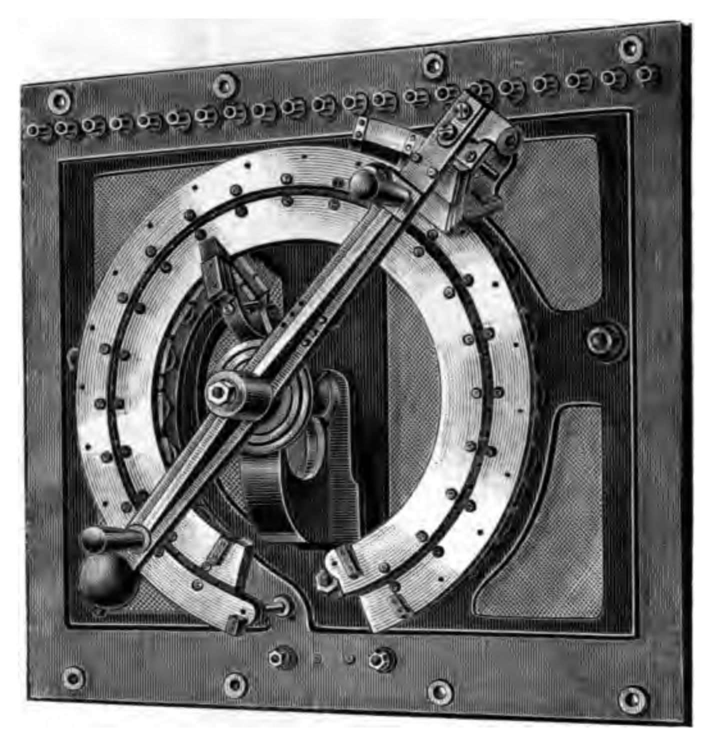


Fig. 122. Grosser Doppelselbstzellenschalter der Accumulatorenfabrik Hagen i. W. Vorderansicht.

Fig. 122 giebt ein Bild von einem grösseren Doppelsel zellenschalter der Hagener Werke in Vorderansicht und Fig. denselben in Hinteransicht.

Schuckert & Co. haben dem Zellenschalter eine andere Forn geben, indem die Kontaktstücke hintereinander gesetzt sind; an i vorbei gleiten die Kontaktbürsten, welche auf einem durch eine Schrau spindel bewegten Schlitten befestigt sind. Der Apparat wird d diese Anordnung erheblich kompendiöser.

Die Konstruktion der Schaltvorrichtungen ist eine ausserorden wechselnde und sehr mannigfaltige. Doch kann hier nicht näher da eingegangen werden.

Den Zuleitungen zu einzelnen Teilen einer elektrischen A giebt man im Querschnitte eine solche Abmessung, dass weder ei grosser Verlust noch eine zu grosse Erwärmung der Leitung eint nn. Es kann aber doch vorkommen, dass ein „Ueberstrom“ d ne solche Leitung fliesst, z. B. wenn statt des normalen ein

kleinerer Widerstand eingeschaltet ist. Die dadurch herbeigeführte Wärmewirkung des Stromes kann dann naturgemäss unangenehme Ueberraschungen zur Folge haben. Um solchen vorzubeugen, legt man in die betreffende Leitung eine „Sicherung", d. h. man setzt in dieselbe einen Bleistreifen ein, welcher bei zu starkem Strome schmilzt und dadurch die Leitung unterbricht.

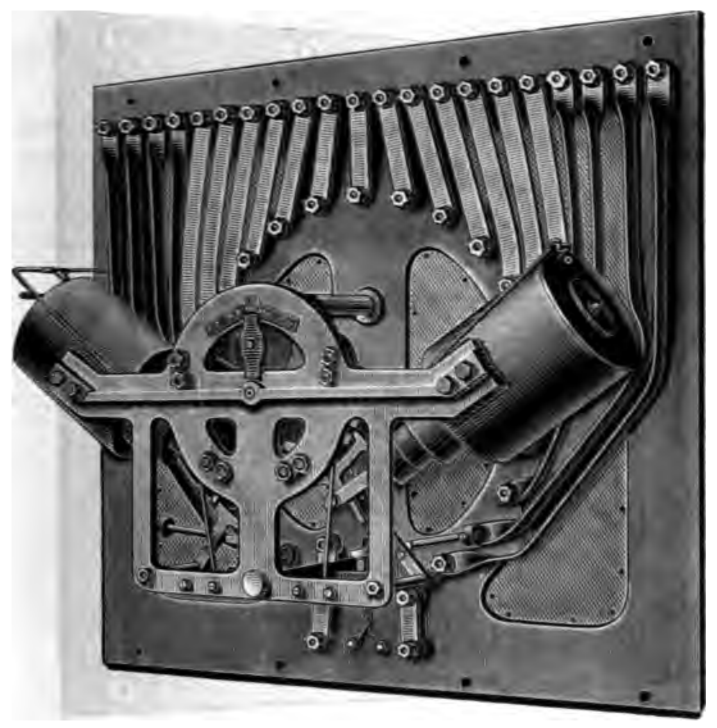


Fig. 123. Grosser Doppelselbstzellenschalter der Accumulatorenfabrik Hagen i. W. Hinteransicht.

In der einfachsten Form bestehen diese Bleisicherungen aus zwei Klemmen, an welche die beiden Enden der an dieser Stelle zerschnittenen Leitung angeschraubt werden. Bei anderen Sicherungen liegt der Bleidraht, wie es z. B. die Fig. 124 [1]) zeigt, in einem Glasrohre, dessen Enden mit Messinghütchen versehen sind, welche den Kontakt herstellen.

Seltener bedient man sich Vorrichtungen, bei denen der Stromweg durch eine mechanische Einrichtung unterbrochen wird. Um eine solche bei Ueberschreitung der normalen Stromstärke in Thätigkeit zu setzen, ist in die Leitung ein Elektromagnet eingeschaltet, der einen Anker anzieht. Bei normaler Stromstärke ist diese Anziehung nicht gross genug, um den Anker in Bewegung zu setzen, bei Ueberstrom hingegen bewegt sich der Anker gegen die Pole des Magneten, wodurch ein Mechanismus gelöst wird, welcher die Unterbrechung des Stromweges bewirkt.

---

[1]) Aus Wilke, Elektricität.

In elektrochemischen Laboratorien arbeiten wir in der Regel mit Gleichstrom, welchen wir in den verschiedensten Graduierungen gebrauchen. Die bequemsten Stromquellen dafür sind Accumulatoren, die, je nach der Schaltung, Ströme von beliebiger Stärke zur Ver-

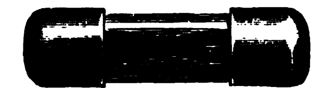


Fig. 124. Bleisicherung.

fügung stellen. Im zweiten Teile dieses Buches sind unter „Analyse" derartige in Betrieb befindliche und bewährte Anlagen beschrieben und abgebildet.

An dieser Stelle soll noch eine für elektrochemische Laboratorien ersonnene Schaltungsanlage von Arthur Wilke[1]) kurz beschrieben

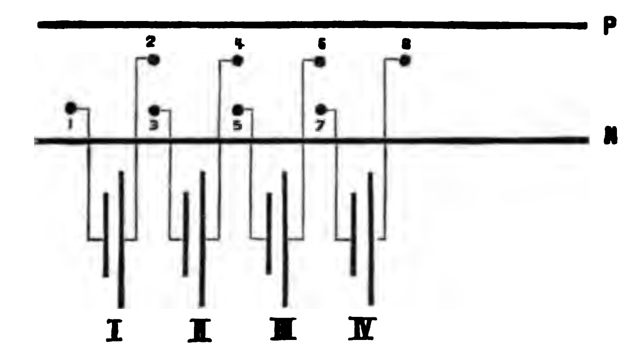


Fig. 125. Batterie mit Kontakten.

werden, welche sich durch ihre Uebersichtlichkeit zum praktischen Gebrauche namentlich in Unterrichtslaboratorien, in denen eine jederzeitige, schnelle Kontrolle der Praktikanten möglich sein muss, eignet.

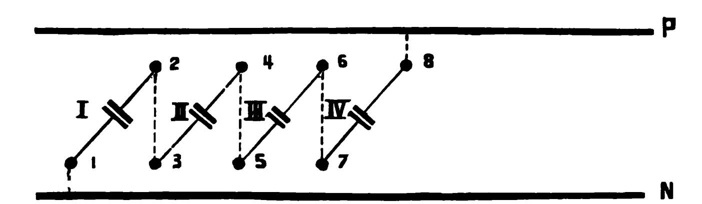


Fig. 126. Schaltung der Zellen in eine Reihe.

Das Prinzip ist folgendes: Es seien (Fig. 125) I—IV vier Elemente; die Pole jedes einzelnen Elementes sind mit Kontakten verbunden, welche in der Figur mit 1—8 bezeichnet sind; die Kontakte mit ungeraden Nummern sind für die negativen Pole, die anderen für die positiven bestimmt. Die Reihe der oberen Kontakte ist derart ver-

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 317.

schoben, dass Kontakt 2, der zu Element I gehört, senkrecht über Kontakt 3 liegt, der mit dem negativen Pole von II verbunden ist u. s. w. für die anderen Elemente.

Zwei Leitungsschienen P und N liegen parallel zu den beiden Reihen und schliessen dieselben ein.

Um die Darstellung übersichtlicher zu machen, sind die Elemente nicht ausserhalb der Leitungslinien gezeichnet, sondern als kleine

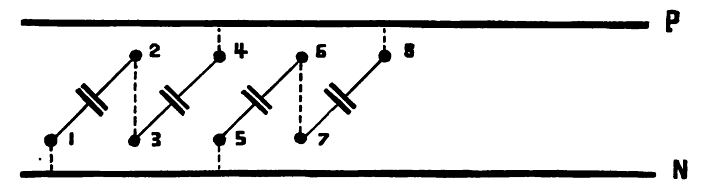


Fig. 127. Schaltung in zwei Reihen.

Doppelstriche in die Verbindungslinien, welche von Kontakt 1 nach 2, von 3 nach 4 u. s. w. gehen (Fig. 126). Um die aufeinander folgenden Zellen in Reihen zu schalten, hat man nur nötig, die übereinander liegenden Kontaktstücke in der Reihenfolge der Zahlen

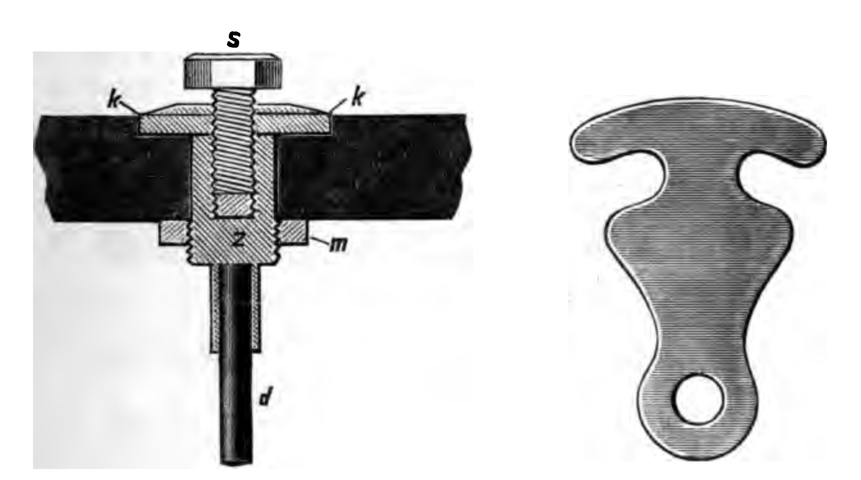


Fig. 128. Polkontakt.

Fig. 129. Verbindungsstück der Polkontakte.

miteinander zu verbinden; um eine derartige Reihe parallel an die Schienen zu legen, verbindet man den ersten und letzten Kontakt mit N bezw. P.

Will man eine solche Reihe in zwei gleiche Gruppen brechen und jede derselben parallel an die Leitungsschienen legen, so hebt man die Verbindung zwischen den mittelsten Kontakten — also 4 und 5 — auf und legt jeden derselben an die ihm zunächst liegende Schiene, also 4 an P und 5 an N (Fig. 127).

Die beiden Reihen der Kontakte und die zwei Sammelschienen sind auf einem langen, schmalen Brette montiert. Das letztere muss,

damit es sich nicht verziehen kann, dreifach geleimt sein; es wird
der Wand befestigt.

Die Uebereinanderschaltung sämtlicher Kontakte in zwei fo
laufenden Reihen ergiebt allerdings eine etwas unbequeme Länge d

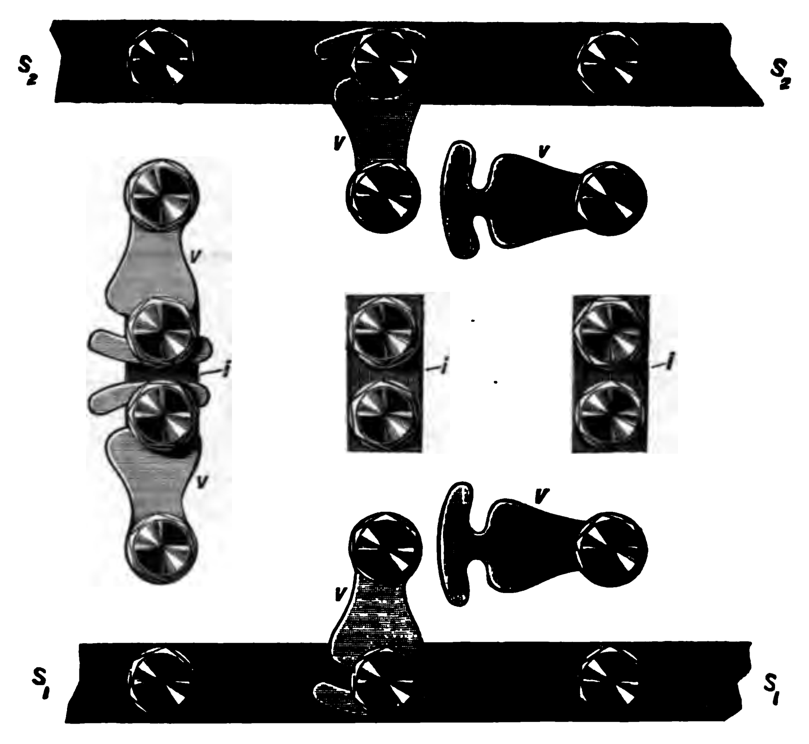


Fig. 130. Ein- und Ausschaltung von Elementen.

Brettes; bei n Elementen ca. 6,5 n cm, also bei 60 Elementen ru
4 m; indessen gewinnt dadurch die Uebersichtlichkeit.

Der einzelne Polkontakt ist in folgender Weise gestaltet. Dur
das Brett ist ein Zapfen z aus Messing (Fig. 128) gesteckt, dess

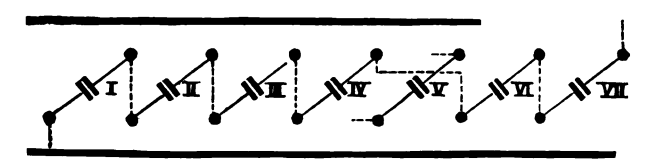


Fig. 131. Ausschaltung eines Elementes innerhalb einer Reihe.

flacher Kopf k bis auf einen ca. 1 mm hervorstehenden Teil in d
Brett eingelassen ist. Der untere Teil des Zapfens trägt ein kur
Gewinde, auf welches die flache Mutter m geschraubt ist; diesel
dient zur besseren Befestigung des Zapfens, der an seinem Kopfe n
Holzschrauben befestigt ist. Das untere hervorragende Ende d

Zapfens hat eine ca. 12—15 mm tiefe Bohrung, in welche ein Kupferdraht d eingesteckt und verlötet ist. Von oben her ist der Zapfen auf ca. 20 mm angebohrt, und in die Bohrung ist ein Gewinde eingeschnitten, in welches die Kopfschraube s eingeschraubt wird.

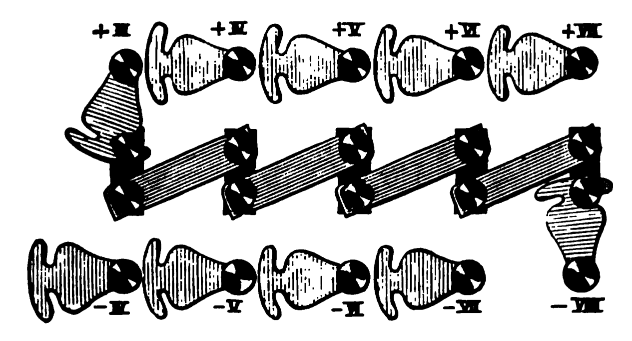
Als bewegliche Verbindung dient ein aus etwa 2 mm starkem Kupferblech gefertigtes T-Stück mit zwei Ausschnitten (Fig. 129); dasselbe steckt mit seinem centralen Loche auf der Spindel der Kopfschraube s (Fig. 128).

Zwischen je zwei übereinander stehenden Kontakten liegt ein in das Brett eingelassenes Messingstück i (Fig. 130) mit zwei Kopfschrauben; durch dasselbe und das T-Stück v wird der Kontakt hergestellt, so dass man die Ausschaltung eines Elementes in Reihe oder parallel in einfacher Weise durch Umlegen der Verbindungsstücke bewirken kann, was Fig. 130 in verschiedenen, keiner Erläuterung bedürfenden Variationen zeigt.


Fig. 132. Kontaktverbindungsstück.

Es hat so keine Schwierigkeit, ein einzelnes Element, welches nicht innerhalb einer Reihe steht, aus der Verbindung ganz auszulassen, was geboten sein kann, wenn die für die verlangte Spannung erforderliche Gruppenbildung es verlangt. In letzterem Falle steht das Element als Zusatzzelle bei sinkender Spannung zur Verfügung.

Unbequemer wird die Auslassung eines Elementes innerhalb einer Reihe, wenn z. B. die Elemente I bis VII (Fig. 131) zu einer Reihe geschaltet werden sollen, Zelle V aber ausgelassen werden soll, dann muss man IV und VI durch ein Verbindungsstück, wie es Fig. 132 zeigt, in der angedeuteten Weise überbrücken; Fig. 133 giebt die Anordnung, durch welche mehrere Zellen übersprungen werden.


Fig. 133. Ausschaltung mehrerer Zellen.

In der Praxis wird man sich natürlich nicht der 4 für Nachbarverbindungen bestimmten kurzen Verbinder bedienen, sondern einen entsprechend langen Verbindungsstreifen verwenden, um die Zahl der Verschraubungen und den Verbindungswiderstand zu vermindern.

Sollen der Raumersparnis wegen die Schalter nicht in einer, sondern in mehreren Reihen angeordnet werden, so wird man ver-fahren haben, wie es Fig. 134 für 2 - 4 Elemente darstellt.

bindungsstück von Kontakt 8, welches mit dem positiven Pole von Element IV verbunden ist, kann nach der Schiene oder nach dem mittleren festen Kontaktstück gelegt werden. Von diesem letzteren aus führt eine Verbindungsleitung nach dem ersten Kontaktstücke der unteren Reihe; mit diesem kann nun das Verbindungsstück für den negativen Kontakt von Element V verbunden werden, wie die Abbildung veranschaulicht.

Die Uebersichtlichkeit der Verbindungen leidet allerdings durch die Teilung in übereinander stehenden Gruppen nicht unerheblich; immerhin kann eine solche Teilung insofern von Vorteil werden, als sie

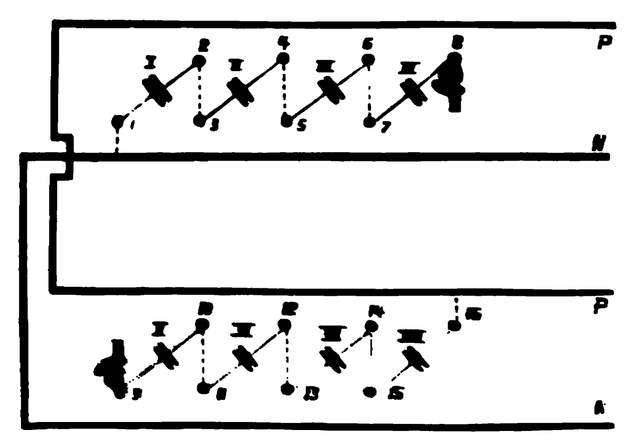


Fig. 13. Anordnung der Schalter in zwei Reihen.

es gestattet, die Gesamtbatterie in Teilbatterien zu zerlegen, welche unabhängig voneinander gebraucht werden können, so dass z. B. mehrere [illegible] mit verschiedener Spannungen arbeiten können. [illegible] sind in diesem Falle die Verbindungen der Schienen [illegible] mit [illegible] [illegible].

[illegible] der Verbindung der einzelnen beweglichen Kontaktstücke [illegible] Leiter sei noch erwähnt, dass der [illegible] des Schaltbrettes [illegible] und diese nun durch eine Leitung mit den [illegible] wird. Es hat dies den Zweck, [illegible] der Vorderseite des Brettes zu bringen. [illegible] werden kann, [illegible] mit den [illegible] Brettes [illegible]

II. Teil.

Angewandte Elektrochemie.



Geschichtlicher Ueberblick.

In einer Zeit, da Wissenschaft und Praxis auf allen Arbeitsgebieten der Chemie den Einfluss und die Anwendungsfähigkeit des elektrischen Stromes studieren, da der Baum der Elektrochemie sich mehr und mehr verzweigt und seine kraftstrotzenden Blüten herrliche Früchte verheissen, stellt sich wohl überall der Wunsch ein, den Schleier, der die Vergangenheit verhüllt, wieder einmal zu lüften und dem fragenden Geiste einen Einblick zu gewähren in Denk- und Arbeitsweise vergangener Zeiten. Ist doch Anfang und Ende des Jahrhunderts gleich in dem Enthusiasmus für die Wunder, die der elektrische Strom geschaffen hat, schafft und — schaffen wird. Wohl können wir mit Recht behaupten, dass wir heute mehr Grund für die Annahme einer gedeihlichen Entwickelung, ja einer glänzenden Zukunft der Elektrochemie haben, als die früheren Generationen, aber dazu hat uns auch nur die stille, zielbewusste Forscherarbeit eines Jahrhunderts mit ihren Erfolgen in der Erkenntnis und Ausnutzung der Naturgesetze geführt. Mit ihrer Hilfe können wir die Entdeckungen früherer Zeiten, die Ideen, welche namentlich zu Anfang unseres Jahrhunderts bedeutende Geister bewegten, verwerten und ausnutzen; können wir den Anregungen, welche sich reichlich in der Fachlitteratur finden, folgen und dieselben mit Nutzen verwenden.

So sollen denn hier in kurzen Zügen die Hauptmomente in der Entwickelung der angewandten Elektrochemie dargestellt werden.

Der Brief (s. S. 1), in welchem Volta dem Präsidenten der Royal Society in London, Banks, mit grosser Umständlichkeit die Konstruktion und die Eigenschaften seiner Säule mitteilte, erregte das grösste Interesse, welches sich darin bethätigte, dass die Physiker sofort mit derselben zu experimentieren begannen. Nicholson, welcher im Jahre 1800 in seinem Journal über die von ihm mit der Säule gesammelten Erfahrungen berichtet, konstatiert, dass der Galvanismus zweifellos ein elektrisches Phänomen ist und sagt dann: „Ich muss mich indes wundern, dass Volta unter den zahlreichen Beobachtungen, die sein Aufsatz enthält, auf die chemischen Erscheinungen des Galvanismus, auf die Fabbroni so stark insistiert, besonders auf die so schnelle Oxydation des Zinks, gar keine Rücksicht genommen hat."

„Bald nach dem Anfang dieser Versuche bemerkte Carlisle, das als ein Tropfen Wasser auf die obere Platte gebracht war, um d(Berührung gewisser zu sein, um den berührenden Draht herum G entbunden wurde, welches, so wenig dessen auch war, mir doch w Wasserstoffgas zu riechen schien, wenn der verbindende Draht v(Stahl war. Diese und andere Thatsachen bewogen uns am 2. Mai d(galvanischen oder elektrischen Strom durch zwei Messingdrähte : führen, welche sich in einer mit zwei Korkstöpseln verschlossene 1/2 Zoll weiten Glasröhre voll frischen Flusswassers, 1 3/4 Zoll voneinand endigten. Der eine Draht dieses Ausladers wurde mit der oberen, d andere mit der unteren Platte einer aus 36 halben Kronenstücken u: ebensovielen Zink- und Pappscheiben zusammengesetzten Säule in B rührung gesetzt. Sogleich erhob sich in der Röhre, aus der Spit des unteren, mit dem Silber verbundenen Drahtes ein feiner Str(kleiner Luftblasen, und die darüberstehende Spitze des oberen Draht fing an anzulaufen und wurde zuerst dunkelorange, dann schwarz. A wir die Röhre umkehrten, stieg das Gas aus der anderen Spitze, die n die untere mit dem Silber verbundene war, während die erstere ebe falls anlief und schwarz wurde . . . Das ganze während der drittha Stunden entbundene Gas betrug 2/30 Kubikzoll; gemischt mit ein gleichen Menge atmosphärischer Luft, explodierte es bei der Annähru eines brennenden, gewichsten Fadens . . . Gleich beim ersten E scheinen des Wasserstoffgases hatten wir eine Zersetzung des Wasse in diesem Versuche erwartet; dass sich aber der Wasserstoff stets n an dem Ende des einen Drahtes entwickelte, während sich das Oxygen n dem anderen verband, das beinahe 2 Zoll von jenem abstand, überrascl uns nicht wenig. Diese neue Erscheinung ist uns noch unerklärb und scheint auf irgend ein allgemeines Gesetz der Wirkungsweise d Elektricität in chemischen Operationen hinzuweisen."

Ritter in Jena hatte bereits vor Nicholson und Carlisle [1]) (Beobachtung gemacht, dass Wasser durch den elektrischen Strom z(setzt wird.

In der Folge wurde dieses Experiment wohl von allen studie welche sich mit den Wirkungen des galvanischen Stromes beschäftigte Nicholson, dann Pfaff [2]), Cruikshank [3]), Klingert [4]), Simon Davy [6]) u. a. konstruierten Apparate, um die Bestandteile des Wasse den Wasserstoff und den Sauerstoff, getrennt aufzufangen und aus d(Verhältnisse der beiden Gasvolumina die Zusammensetzung des Wass(zu ermitteln.

Gleich die ersten Versuche Nicholsons und Carlisles (l. brachten eine Frage in Fluss, die längere Zeit die Gemüter heftig (regte: „Den 6. Mai 1800 wiederholte Carlisle den Versuch mit kupfern Drähten und Lackmustinktur. Der mit der Zinkplatte verbunde

---

[1]) E. Hoppe, Zur Geschichte des Voltaschen Spannungsgesetzes. Elektrotecl Zeitschr. 9, p. 36.

[2]) Gilberts Ann. Phys. 7, p. 363.

[3]) Nichols. J. nat. philos. 4, p. 254; Gilberts Ann. 7, p. 91.

[4]) Gilberts Ann. 7, p. 349.

[5]) Daselbst 8, p. 22. 37.

[6]) Nichols. J. nat. philos. 4, p. 275. 326; Gilberts Ann. 7, p. 114. s. a. Ritt(Gilberts Ann. 9, p. 277.

sich oxydierende Draht färbte in ungefähr 10 Minuten die Lackmustinktur, soweit er reichte, rot, indes das übrige blau blieb; ein Beweis, dass entweder eine Säure erzeugt wurde, oder dass ein Teil des Oxygens sich mit der Lackmustinktur verband und dabei die Wirkung einer Säure hervorbrachte."

Diese Versuche wurden alsbald von Cruikshank [1]) nachgemacht, und die Resultate bestätigt gefunden mit der Erweiterung, dass die Lackmustinktur an dem anderen Pole intensiver blau und ihr schwacher Purpurschein gänzlich zerstört wurde. Auch andere Pflanzenfarbstoffe wurden statt der Lackmustinktur zugezogen, und sie erfuhren ähnliche Veränderungen.

Es spitzte sich nun die Frage daraufhin zu, ob der elektrische Strom aus Wasser Säure und Alkali zu erzeugen im stande wäre.

Die zur Lösung des Problems angestellten Versuche lieferten recht verschiedene Resultate; viele entdeckten nach der Elektrolyse des Wassers Salzsäure [2]), Salpetersäure [3]) und Ammoniak [4]) und zwar mitunter in recht erheblichen Mengen [5]); aber es erhoben sich auch gleichzeitig zweifelnde Stimmen: so behauptet Parrot [6]), Säure entstehe nur, wenn Muskelfleisch zur Verbindung der Wasserportionen gebraucht wird, und Simon stellt fest, dass bei Anwendung von Gold- und Platindrähten keine Spur Säure und Alkali aus reinem Wasser gebildet werde, wohl aber, wenn in demselben auch nur ein Atom von vegetabilischen oder animalischen Stoffen sich befindet [7]).

Ebenso behaupten mit grösster Bestimmtheit Bucholz [8]), Erman [9]), Gruner [10]) u. a., dass ganz reines Wasser keine Spur von Säure und Alkali gebe, dass ihre Entstehung entweder darauf zurückzuführen sei, dass irgend eine Membran tierischen oder pflanzlichen Ursprunges zur Verwendung komme [9]) oder, dass sie von aussen in das Wasser gelangen [11]).

In exakter Weise wurde die Frage endgültig entschieden durch Davy [12]).

Davy wiederholte die Experimente und zwar mit destilliertem Wasser — er erhielt in der That Säure und Alkali. Doch gab er sich damit nicht zufrieden. Er verwandte zur weiteren Prüfung der Frage, ob die Einwirkung des galvanischen Stromes eine Verwandlung des Wassers in saure und alkalische Körper bedinge, zur galvanischen Wasserzersetzung Zellen von verschiedenem Material: Glas und Achat; zwar beobachtet er dabei stets Säure und Alkali, aber Menge und Natur derselben wechseln; so kommt er zu der Ansicht, dass keine

---

[1]) Nichols. J. nat. philos. 4, p. 187.
[2]) Brugnatelli, J. de Phys. 62, p. 298.
[3]) Böckmann, Gilberts Ann. 7. p. 245. 263. — Pfaff, Gilberts Ann. 7, p. 519.
[4]) Cruikshank, Nichols. J. nat. philos. 4, p. 254.
[5]) Desormes, Ann. de Chim. 37, p. 284; Gilberts Ann. 9, p. 28.
[6]) Gilberts Ann. 12, p. 64.
[7]) Gilberts Ann. 9, p. 386; 14, p. 235; 28, p. 327.
[8]) Bucholz, Gilberts Ann. 9, p. 451.
[9]) Erman, Gilberts Ann. 22, p. 220.
[10]) Gruner, Gilberts Ann. 24. p. 85.
[11]) Wilkinson, Nichols. J. nat. philos. 14, p. 342; Gilberts Ann. 24, p. 98.
[12]) Davy, Bakerian Lecture in The Royal Society in London. November 20th 1806; Gilberts Ann. 28, p. 1 ff. 161 ff.

Verwandlung des Wassers, sondern eine Zersetzung von Bestandteilen seiner Zellen bei der Bildung jener sauren und basischen Körper stattgefunden hat. Nun verwendet er Zellen aus reinem Golde und findet wiederum Säure und Alkali, die er als Salpetersäure und Ammoniak erkennt, deren Bildung er auf den im Wasser gelösten Stickstoff zurückführt. Um diese Annahme zu beweisen, zersetzt er Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre im geschlossenen Raume und siehe — weder Säure noch Alkali treten auf. Eine Umwandlung des Wassers in Base und Säure tritt nicht ein, es wird vielmehr glatt in H und O zerlegt.

Bevor wir Davy auf seiner glänzenden Entdeckerlaufbahn, die in diesen Versuchen ihren Anfang hat, folgen, möge die im nahen Zusammenhange mit der „Wasserfrage" stehende Frage nach der elektrischen Leitfähigkeit des Wassers kurz ihre Erledigung finden.

Sobald man begonnen hatte, die chemischen Wirkungen des elektrischen Stromes zu studieren, musste man schnell zu der Erkenntnis gelangen, dass die verschiedenen Körper den elektrischen Strom verschieden gut zu leiten vermögen; schon Volta machte eine Einteilung in Leiter erster Klasse und Leiter zweiter Klasse (s. I. Teil); so fand man nach und nach, dass Säuren, flüssige Alkalien, Erden, Salze und Metallauflösungen gut leiten [1], dass Wasser aber den Strom um so schlechter leitet, je reiner es ist [2] [3], und dass dasselbe durch Zusatz von Salzen oder Säuren sein Leitungsvermögen erhöht [3]. Erst viel später aber erkannte man, was Davy vermutete, ohne es beweisen zu können [4], nämlich dass reines Wasser ein Nichtleiter des Stromes ist [5], was von Kohlrausch erst vor kurzem [6] in exakter Weise endgültig erwiesen ist.

Doch kehren wir zu Davy zurück!

Nach der endgültigen Erledigung der „grossen Wasserfrage" ging er sofort zur Anwendung der beobachteten Erscheinungen auf andere Probleme über und wies zunächst auf diesem Wege nach, dass viele bis dahin als „unlöslich" angesehene Stoffe thatsächlich löslich sind, denn ihre Bestandteile gehen ebenso an die Poldrähte, wie die löslicher Stoffe. So erhielt er bei Verwendung von Gefässen aus Gips: Kalk und Schwefelsäure; mit solchen aus Cölestin: Strontian und Schwefelsäure; und ebenso wies er die Zersetzung von Flussspat, Baryumsulfat, verschiedenen Gesteinen wie Basalt, einem Zeolith, Lepidolith, Lava und Glas nach. Dass lösliche Salze auf gleiche Weise zerlegt werden, war schon früher von Cruikshank (l. c.), sowie Berzelius und Hisinger [7]) nachgewiesen worden. Davy überzeugte sich, dass man die Zerlegung ganz vollständig machen konnte, so dass aus einer Lösung von schwefelsaurem Kali einerseits eine reine Kalilösung erhalten wurde, die nach dem Ansäuern mit Chlorbaryum keine Trübung gab, andererseits reine Schwefelsäure, die ohne Rückstand flüchtig war [8]).

---

1) Cf. Ritter, Gilberts Ann. **9**, p. 295.
2) Biot, Gilberts Ann. **10**, p. 35.
3) Erman, Gilberts Ann. **10**, p. 2. — Volta, Gilberts Ann. **12**, p. 511 ff.
4) Nichols. J. nat. philos. 1802, p. 135; Gilberts Ann. **12**, p. 354.
5) Bourgoin, Bull. soc. chim. II, **12**, p. 433.
6) Kohlrausch, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1894, Nr. 16, p. 295.
7) Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogie utgifne af W. Hisinger och J. Berzelius, Stockholm 1806; Gilberts Ann. **27**, p. 269.
8) Ann. d. Chimie **39**, p. 203 u. **51**, p. 172; Gilberts Ann. **28**, p. 17 ff.

Auf diese Weise stellte sich heraus, dass die Bestandteile der Salze längs des Stromes oder ihm entgegengesetzt fortgeführt werden. Die Metalle und die Metalloxyde werden dabei wie die Alkalien an die negative Metallfläche hinübergeleitet und dort angesammelt.

Ein Jahr später berichtet Davy über eine Entdeckung[1], welche das unerhörteste Aufsehen machte. Es war ihm gelungen, die bis dahin für Elemente gehaltenen Alkalien zu zerlegen. Es ist höchst fesselnd, dem eigenen Berichte Davys zu folgen: er sagt zunächst, dass er die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die feuerbeständigen Alkalien in ihren wässerigen, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Auflösungen studiert habe, ohne eine Zerlegung derselben herbeiführen zu können. Dann fährt er fort: „Die Gegenwart des Wassers schien hier die Zersetzung der Alkalien zu verhindern. Ich schmolz daher zu meinen ferneren Versuchen Kali durch Hitze, indem ich es auf einen Löffel von Platin legte, und aus einem Gasometer Sauerstoff durch die Flamme einer Weingeistlampe blasen liess. Während das Kali auf diese Weise einige Minuten lang in heftiger Rotglühhitze und in dem Zustande vollkommener Flüssigkeit erhalten wurde, setzte ich den Löffel mit dem positiven und das Kali selbst durch einen Platindraht mit dem negativen Ende des stark geladenen Trogapparates aus 100 Plattenpaaren, jedes 6 Zoll im Quadrat, in leitende Verbindung. Bei dieser Anordnung zeigten sich mehrere glänzende Phänomene. Das Kali war nun in hohem Grade leitend, und solange die Verbindung dauerte, sah man an dem negativen Drahte ein sehr lebhaftes Licht und im Berührungspunkte eine Flammensäule, welche von einem sich hier entbindenden verbrennlichen Körper herzurühren schien.“

„Als ich die Ordnung änderte und den negativen Draht mit dem Platinlöffel, den positiven mit dem Platindraht, der das Kali berührte, verband, erschien an der Spitze dieses letzteren ein lebhaftes und bleibendes Licht; um dasselbe liess sich nichts wahrnehmen, was einem Verbrennen geglichen hätte, dagegen sah man durch das Kali Gasbläschen aufsteigen, die sich an der Atmosphäre eines nach dem anderen entzündeten.“

„Das Platin wurde, wie zu erwarten war, stark angegriffen, und zwar im höchsten Grade, wenn es sich an der negativen Seite befand.“

„Das Kali schien in diesem Versuche vollkommen trocken zu sein, und es liess sich daher annehmen, dass der verbrennliche Körper, welcher während der Einwirkung der Elektricität auf das fliessende Kali am negativen Drahte sich zu bilden schien, durch Zersetzung des Kali entstehe. Der Rückstand des Kali war unverändert; zwar entdeckte ich darin eine Anzahl metallischer Teilchen von dunkelgrauer Farbe, doch zeigte sich in der Folge, dass sie vom Platin herrührten. Ich versuchte es auf verschiedene Arten, diesen verbrennlichen Körper aufzufangen, jedoch umsonst. Das gelang mir erst, als ich die Elektricität zugleich als Schmelzungs- und Zersetzungsmittel auf das Kali wirken liess.“

„Kali, das man durch Glühen vollständig getrocknet hat, ist zwar ein Nichtleiter der Elektricität, es wird aber schon leitend durch sehr wenig Feuchtigkeit, welche die feste Aggregation desselben nicht

[1] Philos. Trans. 1808, p. 1.

merklich ändert: und in diesem Zustande wird es durch eine etwas energische Einwirkung geschmolzen und zersetzt."

„Ich nahm ein kleines Stück reines Kali, liess es einige Sekunden lang mit der Atmosphäre in Berührung, wodurch es an der Oberfläche leitend wurde, legte es auf eine isolierte Platinscheibe, die mit dem negativen Ende einer in ihrer grössten Wirksamkeit befindlichen Batterie von 250 6- und 4zölligen Plattenpaaren verbunden war und berührte die Oberfläche des Kali mit dem + Platindrahte. Der ganze Apparat stand an freier Luft. Sogleich zeigte sich eine sehr lebhafte Wirkung. Das Kali begann an den beiden Punkten, an denen es elektrisiert wurde, zu schmelzen. An der oberen Oberfläche sah man ein heftiges Aufbrausen; an der unteren oder negativen war kein Entbinden einer elastischen Flüssigkeit wahrzunehmen, ich entdeckte aber kleine Kügelchen, die einen sehr lebhaften Metallglanz hatten und völlig wie Quecksilber aussahen. Einige verbrannten in dem Augenblick, in welchem sie gebildet wurden, mit Explosion und lebhafter Flamme; andere blieben bestehen, liefen aber an und bedeckten sich zuletzt mit einer weissen Rinde, die sich an der Oberfläche bildete."

„Eine Menge von Versuchen bewiesen mir, dass diese Kügelchen die Substanz waren, nach der ich suchte: ein verbrennlicher Körper eigentümlicher Art und die Basis des Kali . . ."

„Natron gab ähnliche Resultate wie das Kali, wenn man es auf dieselbe Weise behandelte; die Zersetzung erforderte aber entweder eine intensivere Einwirkung der Trogapparate, oder die Stücke mussten kleiner und dünner sein . . ."

„Die aus dem Kali erzeugte Substanz blieb in der Temperatur, welche die Atmosphäre im Augenblicke ihrer Erzeugung hatte, flüssig. Die Substanz aus dem Natron war flüssig bei der Temperatur, die sie, während sie sich bildete, von dem Alkali erhalten hatte, wurde aber im Erkalten fest und nahm die Farbe und den Glanz des Silbers an."

„Als ich eine sehr kräftige Batterie von 250 Plattenpaaren zur Zersetzung des Natrons anwendete, verbrannten die Kügelchen oft in dem Augenblicke, in welchem sie entstanden; manchmal explodierten sie heftig und teilten sich in kleinere Kügelchen, die brennend mit grosser Schnelligkeit durch die Luft flogen: dieses unaufhörliche Feuersprühen ist ein sehr schönes Schauspiel."

Es war mehr als ein schönes Schauspiel, es war eine gewaltige Entdeckung, an deren Wiege wir stehen. Davy erkannte ihre Tragweite: die Alkalien waren gespalten. Er überzeugte sich von der Richtigkeit dieser Ansicht dadurch, dass er einmal den Versuch in geschlossenen Glasröhren wiederholte: er erhielt am negativen Pole die neuen Substanzen, am positiven reinsten Sauerstoff. Zum anderen erhitzte er die neuen Körper in in geschlossenem Gefässe befindlichem reinem Sauerstoff und gewann Kali bezw. Natron.

„Sind die Basen des Kali und des Natron für Metalle zu nehmen?" so fragt Davy. „Die meisten Chemiker, denen diese Frage vorgelegt wurde, antworteten darauf mit ja. Diese Körper haben die Undurchsichtigkeit, den Glanz und die Dehnbarkeit der Metalle, sind ebenso gute Wärmeleiter und elektrische Leiter als die Metalle und gleichen ihnen durch ihre grosse Fähigkeit zu chemischen Verbindungen. Ihr sehr geringes spezifisches Gewicht scheint mir kein hinreichender

Grund zu sein, um aus ihnen eine eigene Klasse von Körpern zu machen" u. s. w.

So tauft er die neuen Elemente Potassium und Sodium, weil sie aus Pottasche und Soda entstanden.

Indem er die Wahl gerade dieser Namen, die zu keinem Irrtum Veranlassung geben könnten, erörtert, kommt er zu folgendem charakteristischen Satze: „Die aus der Theorie entlehnten Namen können nicht sorgfältig genug vermieden werden, da die elektrisch-chemischen Erscheinungen, deren wir täglich mehrere finden, es klar vor Augen stellen, dass die Zeit noch fern ist, da sich die chemischen Thatsachen vollständig werden verallgemeinern lassen. Zwar habe ich bei Erklärung der Resultate der hier detaillierten Versuche durchgehends die antiphlogistische Hypothese angenommen; doch hat daran das Gefühl der Schönheit und Präzision derselben mehr teil, als die Ueberzeugung von ihrer unveränderlichen Dauer und ihrer Wahrheit. Durch die Entdeckungen, welche man über die Wirkungen der Gasarten gemacht hat, ist Stahls Hypothese gestürzt worden. Sehr leicht könnte eine genauere Kenntnis der ätherischen Substanzen und ihrer Wirkungen der scharfsinnigen und um vieles verfeinerten Theorie Lavoisiers ein ähnliches Schicksal bereiten . . ."

Glänzend hatte sich die Elektrochemie eingeführt. Ein Jubel ohnegleichen erfüllte die wissenschaftliche Welt. Jetzt hatte man die Kraft, die chemischen Verbindungen in ihre wahren Elemente [1]) zu zerlegen, die ähnliche, bewundernswürdige Eigenschaften haben mussten, wie Kalium und Natrium; jetzt glaubte man, in den galvanischen Strömen die chemische Affinität zu beliebigem Gebrauch in Händen zu haben. Jetzt gab es nur noch eine Wissenschaft: die Elektrochemie [2]).

Und allerorten wurde gearbeitet, überall wurden Davys Versuche nachgemacht, überall erregte ihr Gelingen begeisterte Bewunderung.

Was sollte die galvanische Säule nicht alles können; man dachte sich die Pole der Erde wie die Pole der Voltaschen Säule; man untersuchte die Leute, die mit der Wünschelrute Wunder thaten, auf galvanische Begabung und fand sie natürlich; man heilte taubstumm geborene Leute in Massen durch mehrmalige galvanische Sitzungen — kurz, der Enthusiasmus, den Davys Entdeckungen erregten, war derart, dass er auch sonst ernst denkenden Forschern die Ruhe zur kritischen Beobachtung raubte, so dass sie sahen, was ihre erhitzte Phantasie ihnen vorspiegelte.

Die überraschenden Erfolge Davys verdunkelten durch ihren Glanz die Resultate, welche andere Forscher auf elektrochemischem Gebiete erzielten, und doch war auch bei letzteren manches wohl bemerkenswert.

Von verschiedenen Seiten wurde beobachtet, dass bei der Wasserzersetzung die aus den verschiedensten Metallen hergestellten Elektroden angegriffen werden und Veränderungen erfahren. Schon Nicholson und Carlisle (l. c.) sahen bei ihren ersten Versuchen die positive Messingelektrode sich oxydieren; bei Anwendung von Silberdrähten wurde der positive Draht oxydiert, während sich am negativen schwarze

---

[1]) Davy, Gilberts Ann. 28, p. 198.

[2]) S. Elektrochem. Theorie von Berzelius, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Phys. 6 u. Avogadro, Gilberts Ann. 46, p. 248.

Silberdendriten ausschieden, während die Wasserstoffentwickelung aufhörte [1]; bei lange fortgesetzter Wirkung schwacher Ströme krystallisierte dabei Silber, Zinn und Eisen ausgezeichnet, während bei stärkeren Strömen schwammige Abscheidungen [2] [3] beobachtet wurden. Nach Priestley [4] werden an der Sauerstoffseite alle Metalle ausser Platin aufgelöst. Er versuchte in seiner Auslegung der chemischen Wirkungen des galvanischen Stromes die Phlogistontheorie zu retten, während Brugnatelli (l. c.) die Annahme einer besonderen „elektrischen" Säure für notwendig erachtete.

Naheliegend war es, nun auch die Wirkungen des Stromes auf Lösungen von Metallsalzen zu studieren; schon 1801 stellte Cruikshank [5] dabei fest, dass aus Metallauflösungen das Metall regulinisch niedergeschlagen wird, Untersuchungen, welche von Böckmann [6], sowie von Berzelius und Hisinger (l. c.) auf viele, namentlich auch Alkalisalze, ausgedehnt wurden.

In rascher Folge lernt man auf diese Weise Silber [7], Molybdän, Nickel, Kobalt, Eisen [8], Quecksilber, Platin, Gold, Kupfer, Arsen [9], Blei [10], Zink [11] aus ihren Lösungen abscheiden, sowie „überoxydiertes" Blei und Silber auf der positiven Elektrode [12] niederschlagen, und bereits im Jahre 1801 schlägt Cruikshank (l. c.) die Anwendung des galvanischen Stromes in der Metallanalyse vor, allerdings ohne sonderliche Beachtung mit seinem Vorschlage zu finden; ähnlich erging es Davy, welcher 1806 die Benutzung des elektrischen Stromes zur Abscheidung von Säuren und Alkalien, „welche in den Mineralien chemisch gebunden, vereint oder einzeln vorhanden sind", sowie zur Erkennung der Natur der Salze in pflanzlichen und tierischen Stoffen empfahl [13].

Im Anschluss an diese Arbeiten wurde die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Säuren studiert und dabei als bemerkenswerte Resultate erhalten, dass Salzsäure die positive Goldelektrode oxydiert, ohne dass sich dabei Gas abscheidet [14], dass Schwefelsäure dabei Schwefel fallen lässt [15] und schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird. Davy beobachtete, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure Wasserstoff und Sauerstoff entbunden wurde, während sich die Säure blau färbte, und dass das Gasgemisch, welches durch Zersetzung

---

[1] Gruner, Gilberts Ann. (1801) **8**, p. 218.
[2] Brugnatelli, Ann. di Chimica 1800, **18**, p. 136 ff.
[3] Brugnatelli, Journ. de Phys. **62**, p. 298; Gilberts Ann. **23**, p. 194 ff.
[4] Priestley, Nichols. Journ. nat. philos. 1802, **1**, p. 198; Gilberts Ann. **12**, p. 466.
[5] Nichols. Journ. nat. philos. **4**, p. 254.
[6] Böckmann, Gilberts Ann. **8**, p. 152.
[7] Gruber, Gilberts Ann. 1801, **8**, p. 222.
[8] Gahn, Gilberts Ann. **14**, p. 235.
[9] Brugnatelli, Annali di Chimica 1803, **20**, p. 143; Journ. de Chim. Phys. **5**, p 76; Gilberts Ann. **16**, p. 94.
[10] Cruikshank, l. c. — Ritter, Gilberts Ann. **23**, p. 188; **25**, p. 457.
[11] Kidd, Nichols. Journ. nat. philos. **14**, p. 134.
[12] Ritter, Allgemein. Journ. der Chemie **3**, p. 561; Gilberts Ann. 1806. **23**, p. 187.
[13] l. c. u. Gilberts Ann. **28**, p. 194.
[14] Gilberts Ann. **7**, p. 125; **8**, p. 154; **55**, p. 471.
[15] Simon, daselbst **8**, p. 30.

von Salpetersäure erhalten wurde, durch den elektrischen Funken mit grosser Heftigkeit detonierte, wobei als Rückstand Sauerstoff und etwas Stickstoff blieb [1]).

Die Entdeckung der „brennbaren Bestandteile" der feuerfesten Alkalien und Davys Bemerkungen über die noch aufzufindenden wahren Elemente veranlasste naturgemäss, dass allerorten eifrig an diesen Problemen gearbeitet wurde. In hervorragender Weise thätig finden wir die schwedischen Naturforscher Berzelius und Pontin 1808 [2]).

Davy hatte bereits gefunden, dass das Kalium durch Quecksilber aufgelöst und damit amalgamiert wird, eine Beobachtung, die Berzelius und Pontin zunächst zur Darstellung des Kaliumamalgams anregte, welches sie in würfelförmigen Krystallen erhielten. Dann schreiten sie weiter, um das in folgenden Worten angedeutete Programm zu vollführen: „Nachdem Davy mit der Analyse der feuerfesten Alkalien vorangegangen war, liess sich eine mit diesen Alkalien analoge Zusammensetzung der alkalischen Erdarten schon im voraus vermuten. Wenn man aber in dem folgenden Versuche die bekannten Bestandteile des Ammoniaks an den negativen Pol zusammentreten und einen Metallkörper bilden sieht, wenn wir erzählen, wie wir ein Metall unter unseren Augen haben in einer Flüssigkeit entstehen sehen, deren Bestandteile gänzlich bekannt und ihrem Verhältnisse nach ziemlich genau bestimmt sind, so wird man vielleicht ein Wunder zu lesen meinen und unsere Glaubwürdigkeit bezweifeln, wie wir denn anfangs selbst unseren Sinnen nicht glauben wollten, bis wiederholte und vielfältig abgeänderte Versuche jeden Zweifel entfernten . . ." „Da wir bemerkt hatten, dass sich die metallische Basis des Kali leichter absonderte, wenn die Verwandtschaft derselben zum Quecksilber ihre Ansammlung befördert, stellten wir unseren Versuch folgendermassen an. Wir befestigten einen Platindraht in das Ende einer gläsernen Röhre durch Schmelzung, gossen 1/7 Zoll hoch destilliertes Quecksilber über denselben, füllten dann die Röhre mit kaustischem Ammoniak und leiteten einen Platindraht von dem positiven Ende der Säule hinein. In dem Augenblicke, da die Kette geschlossen wurde, entwickelte sich Gas am positiven Drahte, und die Oberfläche des Quecksilbers geriet in Bewegung ohne alle Merkmale einer Gasentwickelung. Hier setzte sich also irgend ein brennbarer Körper ab, der mit demjenigen Sauerstoff vereint gewesen war, welcher sich am positiven Pole losmachte. Nach einigen Minuten begann auch das Quecksilber eine Gasentwickelung, es wurde verdickt und bildete einen Kegel von zähfliessendem Amalgam, aus welchem dunkle Vegetationen hervorschossen, die bald den Raum zwischen dem Drahte und dem Amalgame anfüllten. Im Augenblicke, als sich beide berührten und eine Leitung bildeten, wobei die Verteilung der Elektricität in der Flüssigkeit aufhörte, oxydierte sich die neu entstandene Materie unter heftigem Zischen, bis beide wieder zu einer solchen Entfernung gelangt waren, dass dadurch die Leitung unterbrochen wurde. Ganz das nämliche trat ein, als einer von den Drähten, welche in die Röhre hinein-

[1]) Davy, Journ. Royal Inst. 1802; Nichols. Journ. nat. philos. 1802. p. 135; Gilb. Ann. 12, p. 356.

[2]) Economiska Annaler, utgifna af Kongl. Wetenskaps-Academien 6, Stockholm, May 1808; Gilb. Ann. 36, p. 247.

gingen, ausser Verbindung mit dem Pole der Säule gesetzt wurde. Der mit dem Quecksilber amalgamierte Körper schien folglich seine Existenz nicht länger behaupten zu können, als er durch den Einfluss der negativen Elektricität geschützt war ..." „Wir veränderten also die Vorrichtung und brachten das Quecksilber in eine offene Schale, ganz wie bei dem Kali. Dadurch erlangten wir, dass wir das hervorspriessende Metall in das Quecksilber zurückbringen und solchergestalt letzteres nach und nach mit dem vermuteten Metallkörper sättigen konnten. Das Quecksilber schwoll allmählich an, während wir die Vegetation zwischen demselben und dem positiven Platindrahte nach und nach in das Quecksilber zurückbrachten. Es hatte nach Verlauf von 6 Stunden sein Vermögen zu fliessen gänzlich verloren, hatte ein 6mal grösseres Volumen gewonnen und glich einem gesättigten Platinamalgame von schleimiger Konsistenz. Wir hoben jetzt mit einem gläsernen Löffel einen Teil dieser Masse auf, trockneten ihn geschwind auf Löschpapier, wobei die Masse jedoch mehr dünnfliessend und von der anklebenden Flüssigkeit unter starkem Zischen und zuweilen unter Erhitzen bis zum Dampfen zerteilt wurde ..."

„Da bei den Versuchen, das Ammoniak zu zerlegen, welche von dem einen von uns vor mehreren Jahren mit vieler Genauigkeit angestellt worden waren, sich kein Merkzeichen irgend einer Erzeugung von etwas Metallischem ergeben hatte, so wiederholten wir den Versuch ohne Quecksilber und fanden, dass dann das Ammoniak, wie gewöhnlich. am positiven Drahte Stickgas, am negativen aber Wasserstoff absonderte. Die Verwandtschaft des Quecksilbers zu dem neugebildeten Metallkörper wurde also wesentlich erfordert, um die Bestandteile desselben zusammenzuhalten oder wenigstens, um den Anfang der Absetzung dieses Metallkörpers einzuleiten ..."

„Es ist also durch unsere Versuche ausgemacht, dass zwei Körper, die an sich immer gasförmig sind, der Stickstoff und der Wasserstoff, sich durch den Einfluss der negativen Elektricität vereinigen lassen und in dieser bisher unbekannten Vereinigung einen Körper hervorbringen, der die Eigenschaft mit den Metallen gemein hat, sich mit Quecksilber in ein Amalgam zu verwandeln und schon in geringer Menge diesem Metalle die flüssige Gestalt zu benehmen, ohne jedoch den metallischen Charakter auszulöschen; der ferner zur Krystallisation geschickt ist und in seinen krystallinischen Vegetationen metallischen Glanz zeigt, kurz, der sich mehr der Natur eines Metalls, als der irgend eines anderen Körpers nähert. Wir zweifeln zwar nicht, dass dieses Metall, wenn es einmal gebildet ist, sich auch ohne den Einfluss der negativen Elektricität in einer Luftart erhalten könne, die weder Sauerstoff noch Wasser enthält; uns aber ist es keineswegs gelungen, dieses Metall in einigermassen bedeutender Menge aufzuheben und zu trocknen, da es sich immer mit Gewalt zum Ammoniak auf Unkosten der geringen Feuchtigkeit oxydierte, welche bei dem Herausheben desselben aus dem Versuche zwischen den Krystallen klebte. Es hat nicht, wie das Kalimetall oder nur in sehr geringem Grade die Eigenschaft, Eisen und Platin zu amalgamieren."

„Durch die Entdeckung der Analogie des Ammoniaks mit den len wird, wie uns dünkt, die Entdeckung der metallischen Natur *uerfesten* Alkalien sehr vervollkommnet. Denn es ist nun er-

ssen, dass die ganze Klasse der Salzbasen, die Alkalien nämlich, Erdarten und die Metalloxyde sämtlich zusammengesetzte Körper d, und dass sie aus Sauerstoff und einem anderen Körper bestehen, sich durch einen metallischen Charakter auszeichnet, der aber rigens von sehr verschiedenem eigentümlichen Gewichte ist, von n Platin an bis zum Ammoniakmetall, welches von allen gewiss leichteste ist." —

Die weit über das Ziel hinausschiessenden Schlüsse, die Berzelius s seiner bedeutenden Entdeckung zieht, geben ein klares, lehrreiches d von den Illusionen, die durch die Erfolge der Elektrochemie zeitigt wurden. Es möge daher noch der Schlusssatz der obigen selnden Abhandlung hier Platz finden.

„Daraus aber, dass die metallische Basis des Ammoniaks zunmengesetzt ist, folgt, dass auch die ganze Reihe von Körpern, mit derselben von ähnlicher Natur sind, d. h. die Basen der Alien, Erden und Metalloxyde zusammengesetzt sein und mit ihr ichartige Bestandteile haben müssen. Aus diesem Gesichtspunkte gesehen, ist die Entdeckung Davys von weit grösserem Einflusse auf Erweiterung der chemischen Theorie, als wenn sie uns die wahre sammensetzung der Alkalien gelehrt und die einfacheren Elemente selben angegeben hätte, ohne die Möglichkeit einer Verbindung er brennbaren Grundstoffe zu einem Metallkörper zu zeigen. Die rlegung des Ammoniaks in den oben beschriebenen Versuchen öffnet zt eine freilich noch dunkle und beschränkte Aussicht auf ein Feld r Chemie, auf welches die Forscher der vorigen Jahrhunderte viel rgebliche Mühe verwendet haben, indem sie ihre Zeit bei der trüghen Hoffnung verloren, endlich einmal in ihren Versuchen das Gold s wohlfeileren Bestandteilen zusammengesetzt zu sehen. Und sollten s auch die neuen Entdeckungen diesem so geraume Zeit vergebens chgestrebten Ziele nicht näher bringen, so hellen sie doch unsere nsicht auf und machen uns die Möglichkeit der Zerlegung der stalle gewissermassen begreiflich. Möge man uns dieses beinahe hemistische Raisonnement verzeihen. Schon bei dem ersten Lichte, lches die antiphlogistische Theorie uns gab, äusserten Chemiker die nung, dass wir dereinst die Mischung des Goldes entdecken und e vorteilhafte Methode erfinden würden, Gold aus seinen Bestandlen zusammenzusetzen."

„Wenn wir indessen gleich die wahre Mischung der Alkalien und lleicht auch der Erden anjetzt kennen gelernt haben, so stehen wir ch, was die entfernteren Bestandteile derselben betrifft, noch bei m nämlichen Punkte, als vor der merkwürdigen Entdeckung des rühmten englischen Chemikers, und es ist noch zu untersuchen rig, aus welchen einfachen Stoffen diese Körper in der toten und der lebenden Natur hervorgebracht werden. Denn die metallische sis derselben ist, als Metall, ein blosses Produkt unserer Verhe, und kann auf dem Erdboden, wo überall Wasser und Luft , nicht zu finden sein. Die Kenntnis der Natur dieser einheren Stoffe, welche aus der Zerlegung des Ammoniaks hervort, wird uns aber in den Untersuchungen dieses Gegenstandes ister und gewiss auch glücklicher machen, als wir bisher gesen sind."

[illegible] Zeit [illegible] Entdeckung des Ammoniumamalgams [illegible] Versuchen von Berzelius und Pontin, die Erdalkalien [illegible] Schon [illegible] Bergman hatte die Vermutung geäussert, dass [illegible] Schwererde [illegible] Metall sei, und Lavoisier sprach sich [illegible] aus: „Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Baryterde [illegible] Metalloxyd ist [illegible] möglich, dass alle von uns so genannten Erdarten [illegible] Metalloxyde sind, zu deren Reduktion die von uns angewendeten Mittel nicht hinreichen."

Berzelius und Pontin [illegible] fanden das rechte Mittel in dem elektrischen Strome; zwar glückte ihnen nicht die Abscheidung der Metalle [illegible] wohl aber, in derselben Weise wie beim Kalium und Ammonium, die Herstellung von Amalgamen des Calciums und Baryums.

Diese Resultate, welche die schwedischen Forscher in einem Briefe [illegible] mitteilten, kamen diesem sehr gelegen; er war gerade [1808] damit beschäftigt, die Erdalkalien zu zerlegen; wohl erhielt er metallische Abscheidungen, die an der Luft und unter Wasser weiss wurden, [illegible] Gasbläschen entbunden wurden, doch war das [illegible] seine Bemühungen nicht sehr befriedigend. Auf die Nachricht [illegible] Schweden [illegible] stellte Davy nun auch die Amalgame von Baryum [illegible] Calcium her und fügte als neu das Strontiumamalgam [illegible] Magnesiumamalgam hinzu. Er entdeckte dabei, dass die [illegible] Abscheidung [illegible] leichter als aus den Erden selbst aus [illegible] Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorbaryum [illegible] schwefelsaurem Calcium gelingt. Nachdem er [illegible] grösseren Mengen von Amalgamen dargestellt hatte [illegible] das Quecksilber aus ihnen abzutreiben [illegible] zurückblieben.

[illegible] Erden zusammengesetzte Körper sind [illegible] Existenz [illegible] die Lehre, dass die [illegible] zusammengesetzt seien, auch sind die [illegible] jedem Falle wird der verbrennliche Körper [illegible] und der Sauerstoff an der positiven [illegible] abgeschieden.

[illegible] Körper erfordern neue Namen. Denselben [illegible] gemäss [illegible] die Basen der feuerbeständigen Alkalien [illegible] Natrium genannt habe, wage ich [illegible] die [illegible] folgende Namen in Vorschlag zu bringen: [illegible] Calcium, Magnium. Gegen den letzteren [illegible] vielleicht einiges einwenden [illegible] Magnesium [illegible] von Bergman (Opusc. T. II, pag. 200) gebraucht [illegible] Manganes zu bezeichnen, und würde folg-[illegible]

[illegible] Gewinnung der Erdalkalimetalle aus [illegible] Elektrolyse [illegible] Herstellung [illegible] Metalle ist [illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible] Ann. 32 [illegible]

[illegible] 1808 [illegible] Ann. 35 [illegible]

[illegible] 1808 [illegible]

Im weiteren Anschlusse an diese Arbeiten versuchte Davy die ktrolytische Zerlegung der Thonerde, der Kieselerde, der Zirkonde und der Beryllerde; doch mit wenig Erfolg. „Wäre es mir glückt, diesen Resultaten eine grössere Evidenz zu geben und mir metallischen Körper, nach welchen ich forschte, zu verschaffen, würde ich für sie folgende Namen in Vorschlag gebracht haben: licium, Aluminium, Zirkonium, Glucium"; die Namen sind bis f den letzten, der in Beryllium umgeändert wurde, dann später rklich für die betreffenden Elemente in Anwendung gekommen. eilich dauerte es noch einige Jahre, ehe die Namen ihre Träger iden; 1823 stellte Berzelius das Silicium [1]) und 1824 das Zirkoum aus den Fluorverbindungen und Kalium her [2]), 1827 und 1828 legte Wöhler die 1826 von Oerstedt entdeckten wasserfreien loride der Alaunerde, Beryllerde und Yttererde mit Kalium und wann dadurch das Aluminium [3]), Beryllium [3]) und Yttrium [4]); ihl hafteten die von Davy vorgeschlagenen Namen nun an Individuen, er dieselben waren anders entstanden, als er geglaubt hatte. Erst l später gelang es, einige dieser Erdmetalle mit Hilfe des elektrien Stromes abzuscheiden. Im Jahre 1832 [5]) gewann Becquerel rkon, Beryllium und Titan elektrolytisch, doch ist es nicht her, dass er dabei reine Metalle erhielt. Seine Methode bestand rin, dass er sehr konzentrierte Lösungen der Chloride, die etwas sen enthalten mussten, der Einwirkung des Stromes zwischen Platinktroden aussetzte. Dabei nahm der negative Streifen allmählich ie grauliche Farbe an und nach 24 Stunden setzten sich quadratische mellen von stark glänzender, stahlgrauer Farbe ab, welche allmählich ichsen. Die zuerst sich ausscheidenden Lamellen stellten eine Legierung n Eisen mit dem betreffenden Erdmetall dar, während die späteren bscheidungen fast eisenfrei waren, denn sie gaben ein rein weisses rsetzungsprodukt.

In ähnlicher Weise erhielt Becquerel (l. c.) durch Elektrolyse n Ferrosulfat bezw. -Chlorid Eisen in kleinen Körnern, die sich i der Luft schnell oxydierten — und Magnesium aus konzentrierter hlormagnesiumlösung in grauen Tuberkeln, die unter dem Polierstahl etallglanz annahmen und in Salzsäure völlig sich auflösten; da die agnesiumchloridlösung bei der Bereitung in einer Silberschale etwas lber aufgenommen hatte, so schied sich gegen Ende der Elektrolyse ch eine Magnesium-Silberlegierung in silberweissen Oktalern aus.

In grösseren Mengen wurde das Magnesium 1848 von Wöhler rch Elektrolyse von wasserfreiem Chlormagnesium gewonnen und in mselben Jahre von demselben Forscher auch die Methode zur elektrotischen Gewinnung des Aluminiums gefunden [6]), die einige Jahre äter von Bunsen bedeutend verbessert wurde.

Bunsen verfuhr zur Herstellung des Magnesiums auf folgende

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 1, p. 169.
[2]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 4, p. 117.
[3]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 11, p. 155.
[4]) Daselbst 13, p. 577.
[5]) Ann. Chim. Phys. 48, p. 344—353.
[6]) Chem. Centralbl. 1848, p. 368.

Weise[1]: Er stellte durch Glühen eines gut getrockneten Gemisches von Magnesiumchlorid und Salmiak sein Chlormagnesium her und schmolz es in einem Porzellantiegel, der durch eine nicht ganz bis zum Boden hinabgehende Porzellanwand in zwei Zellen geteilt war und durch einen zweimal durchbohrten Porzellandeckel verschlossen wurde. Durch die Löcher des Deckels gingen die aus Bunsenscher Kohle zurecht gefeilten Pole der aus ca. 10 Kohle-Zinkelementen bestehenden Batterie in die Schmelze hinab. So wurde in der einen Zelle Chlor entbunden, in der anderen das Metall abgeschieden. Um dieses, welches leichter ist als die Salzmasse, vor dem Verbrennen an der Oberfläche zu schützen, hatten die Kohlepole eine etwas gekrümmte Gestalt und auf ihrer konkaven Seite sägenförmige Einschnitte, in welchen sich dann das Magnesium ansammelte. Man erhielt so in kurzer Zeit mehrere Gramm Metall.

Um die unangenehme Darstellung des wasserfreien, reinen Chlormagnesiums zu umgehen, schlug Matthiessen vor, ein Gemenge von 3 Mol. Kaliumchlorid und 4 Mol. Magnesiumchlorid mit etwas Chlorammonium zur Elektrolyse zu verwenden[2], während Wöhler geschmolzenes Natrium-Magnesiumchlorid empfahl, welches von Sonstadt[3]) durch Kalium-Magnesiumchlorid ersetzt wurde; das letztere lässt sich durch Glühen und Schmelzen von Carnallit gewinnen, doch muss man darauf achten, dass demselben kein Kieserit beigemengt ist, weil sonst Explosionen eintreten können[4].

Die Schwierigkeit, Aluminium aus dem Chloride in grösserer Menge herzustellen, lag darin, dass das Chloraluminium sehr schwer schmelzbar ist. Bunsen löste die Schwierigkeit, indem er, was schon Dumas 1832[5] für die Darstellung von Kalium und Wöhler für die des Magnesiums empfohlen, dem Aluminiumchlorid Chlornatrium zumischte, wodurch er eine schon unterhalb 200° schmelzende Doppelverbindung erhielt. Er verfuhr[6] nun so, dass er in Kolben von 1 1/2 bis 2 l Inhalt, die mit einem Beschlage von Lehm und Hammerschlag versehen waren, zunächst Chloraluminium herstellte, was in Mengen von 1/4 kg und mehr in wenigen Stunden zu bewerkstelligen war. Dahinein trug er allmählich gepulvertes geschmolzenes Kochsalz in solchen Mengen, dass die Mischung etwa den Schmelzpunkt des Silbers hatte. Dadurch erzielte er, dass sich das Aluminium, welches durch den Strom sehr leicht abgeschieden wurde, sich in grossen regulinischen Kugeln ansammelte, welche durch Eintragen in weissglühend schmelzendes Chlornatrium, worin sie untersanken, zum Regulus zusammengeschmolzen werden konnten.

In dieselbe Zeit fällt die elektrolytische Darstellung des Aluminiums durch Gore[7] und der Vorschlag Roses[8], statt des Chloraluminiums

---

[1]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 1854, **92**, p. 648. — Ann. Chem. Pharm. 82. p. 137.
[2]) Matthiessen, Journ. Chem. Soc. **8**, p. 107.
[3]) Sonstadt, Ann. Chim. Phys. III, **67**, p. 347.
[4]) Dingl. Polyt. Journ. **170**, p. 115. — Reinhardt, daselbst **176**, p. 141.
[5]) Cf. Wagner, Dingl. Polyt. Journ. **163**, p. 343.
[6]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 1854, **92**, p. 648.
[7]) Phil. Mag. IV, **7**, p. 227.
[8]) Dingl. Polyt. Journ. **140**, p. 357.

das Fluoraluminium im Kryolith zur Aluminiumdarstellung anzuwenden.

Gores Untersuchungen führten ihn auch zur Darstellung von Silicium durch Elektrolyse von Kaliumsilikat, das er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Kieselsäure und 2¼ Teilen Kaliumkarbonat gewann; das abgesetzte Metall war noch weisser als Aluminium, fast wie Silber (l. c).

Als im Jahre 1864 Ullik [1]) den Versuch mit Kieselfluorkalium wiederholte, erhielt er amorphes Silicium, während von ihm bei der Elektrolyse eines Gemisches von Fluorkalium und Fluorcerium ein Gemenge von Cerium und Silicium erhalten wurde [2]).

Rein wurde das Cer erst 1875 durch Elektrolyse seines Chlorides von Hillebrand und Norton [1]) hergestellt, die gleichzeitig auch auf demselben Wege Lanthan und Didym gewannen.

Die Methode von Bunsen, durch Elektrolyse der geschmolzenen Chloride die Metalle abzuscheiden, führte ihn und Matthiessen noch zu einer Reihe schöner Resultate.

Die Versuche mit den Alkalichloriden lieferten ihnen das Lithium, welches schon von Brandes [3]) durch Elektrolyse von Chlorlithium und später auch von Davy in kleinen Kügelchen erhalten war, in grösseren Mengen [4]). Sie verwandten einen kleinen Tiegel und eine kleine Thonzelle, die mit dem völlig wasserfreien, etwas Salmiak enthaltenden Chlorlithium so angefüllt waren, dass das geschmolzene Salz in der Thonzelle viel höher stand als im Tiegel. Der äussere, die Thonzelle umgebende Chlorpol wurde durch einen Eisenblechcylinder, der Metallpol durch einen nicht bis zum Boden der Thonzelle reichenden dickeren Eisendraht gebildet. Dieser steckte in einem Stücke irdenen Pfeifenstiels, aus dem das nur wenig lange Ende eines feinen Klavierdrahtes hervorragte, der mit dem dickeren Drahte verbunden war. Die Abscheidung gelang mit sehr grossen Stromdichten am besten.

Das Feuer wurde während der Elektrolyse so gehalten, dass der flüssige Inhalt der Thonzelle sich mit einer starren Kruste bedeckte, unter welcher sich das abgeschiedene Metall zu einem Regulus ansammelte.

Troost konstruierte 1856 zur Lithiumgewinnung einen grösseren, geeigneten Apparat [5]).

In gleicher Weise wurde, nachdem Bunsen durch Elektrolyse eines mit verdünnter Salzsäure angefeuchteten Breies von Chlorbaryum bei 100° und bei Anwesenheit von Quecksilber Baryumamalgam [6]) gewonnen hatte, 1856 von ihm und Matthiessen auch direkt Baryum [7]), Strontium [8]) und Calcium [9]), letzteres der leichteren Schmelzbarkeit wegen aus Chlorcalcium-Chlorstrontium dargestellt. Das Calcium

[1]) Hillebrand u. Norton, Pogg. Ann. 156, p. 466.
[2]) Wien. Akad. Ber. 52, p. 115.
[3]) Brandes, Schweigg. Journ. 8, p. 120.
[4]) Bunsen u. Matthiessen, Ann. Chem. Pharm. 1855, 94. p. 107.
[5]) Compt. rend. 43, p. 921.
[6]) Bunsen, Pogg. Ann. Phys. Chem. 91, p. 619.
[7]) Matthiessen, Ann. Chem. 93, p. 277.
[8]) Bunsen u. Matthiessen, Journ. Chem. Soc. 8, p. 107.
[9]) Matthiessen, Journ. Chem. Soc. 8, p. 28.

erhielt Frey [1]) auf diese Weise in Kugeln von 2,5 bis 4 g. Die direkte Abscheidung der Erdalkalimetalle war mit vielen Schwierigkeiten verknüpft [2]), die auch heute noch nicht überwunden sind.

Der Anfang der fünfziger Jahre zeitigte auch den ersten Vorschlag zur technischen Gewinnung von Natrium durch Charles Watt [3]), der aber Vorschlag blieb und erst in den achtziger Jahren in neuen Formen [4]) auftrat, freilich auch, ohne für einen glatten technischen Betrieb geeignet zu sein, obgleich die Methoden manchen guten Gedanken enthielten.

Im Jahre 1854 glückte Bunsen die elektrolytische Abscheidung des Mangans aus einer konzentrierten Chloridlösung und die des Chroms [5]), welches er aus Chromichlorid haltendem Chromochlorid in spröden, glänzenden Blättern darstellte. Die Mitteilung über diese Entdeckung enthält auch einige allgemeine Wahrheiten: „Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. die Stromstärke, dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchlorürgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalls begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird."

Sehr interessant und noch nicht völlig aufgeklärt sind die Versuche, welche Gore 1858 zur Auffindung des „explosiven Antimons" führten [6]).

Er verband ein Stück Antimon mit dem positiven Pole einer kleinen Batterie, tauchte es dann in die Lösung von Chlorantimon in Salzsäure, verband den negativen Pol mit einem Stück blanken Kupferblechs von gleicher Grösse und tauchte dieses 2 bis 3 Zoll vom Antimon entfernt in dieselbe Lösung; schnell bedeckte sich das Kupfer mit Antimon. War der Strom sehr kräftig, so sah das abgesetzte Metall dunkel aus, war er schwächer, so erschien es schön glänzend, poliertem Silber ähnlich. Mit der Zeit nahm dieser Ueberzug eine ansehnliche Dicke an. „Nimmt man zu irgend einer Zeit, während sich der Absatz noch weiter bildet, etwas davon ab, so findet man, dass das so erhaltene Antimon unter einem Schlage, beim Reiben mit einem harten Körper, mit Metall oder Glas, explodiert, wobei eine geringe Menge

---

[1]) Frey, Liebigs Ann. Chem. 183, p. 367.

[2]) Matthiessen, Quart. Journ. 8, p. 294. — Chem. Centralbl. 1856, p. 622.

[3]) Watt, Engl. Pat. 1851, Nr. 13 755.

[4]) Jablochkoff, Dingl. Polyt. Journ. 1884, 251, p. 422. — Höpfner, 1884, D.R.P. Nr. 30 414. — Rogers, U.S.A.P. Nr. 296 357. — Ohncholt, 1885, D.R.P. Nr. 34 727. — Fischer, Wagners Jahresber. 1886, p. 222. — Harnung u. Kasemeyer, 1888 D.R.P. Nr. 46 334.

[5]) Bunsen, Pogg. Ann. Phys. Chem. 91, p. 619.

[6]) Gore, Phil. Mag. IV, 9, p. 73. — Chem. Gaz. 1858, p. 354. — Chem. Centralbl. 1859, p. 385; s. a. Böttger, Jahresber. d. Phys. Ver. zu Frankfurt a. M. 1856/57 und Journ. prakt. Chem. 73, p. 484.

weisser Dämpfe sich bildet. Die Hitze, welche dabei entwickelt wird, ist hinreichend stark, sich die Finger zu verbrennen, Guttapercha zu schmelzen und Papier zu entzünden.“ Stört man den Prozess nicht, so setzt sich ein in allen seinen Teilen gleichmässig explosives Antimon ab, welches mitunter sogar beim Trocknen an der Luft explodiert; anderenfalls ist der Niederschlag nur teilweise explosiver Natur, so dass die Gesamtmasse schwächer explodiert.

Notwendig für die Bildung des explosiven Metalls scheint die Anwesenheit von Antimonchlorür zu sein, denn eine salzsaure Lösung von Fluorantimon liefert den explosiven Absatz nicht. Es findet sich auch stets in dem „explosiven Antimon“ Chlorantimon; Gore fand in zwei Analysen 93,36 bezw. 93,51% Sb, 5,98 bezw. 6,03% $SbCl^3$, 0,46 bezw. 0,21% HCl und etwas Wasser.

Die Erfolge der Elektrochemie auf dem Gebiete der Metallurgie regten schon früh den Gedanken ihrer technischen Anwendung an. Im Jahre 1812 schreibt Dr. N. W. Fischer, praktischer Arzt und Dozent an der Universität zu Breslau[1]): „So wenig mir auch die Nutzanwendung der Wissenschaften auf Künste und Gewerbe am Herzen liegt, so glaube ich doch nachstehende, welche der Galvanismus gewährt, und zwar aus dem Grunde bekannt machen zu müssen, weil derjenige Zweig der Naturwissenschaft, der sich mit den höheren Agentien der Natur oder, in der gewöhnlichen Sprache, mit den nicht darstellbaren Substanzen beschäftigt, bei einem grossen Teile des gebildeten Publikums bei weitem nicht in der Achtung steht, welche der Mechanik und der Chemie (der darstellbaren Stoffe) zu teil geworden ist. Und davon scheint der Grund allein darin zu liegen, weil jene Agentien bisher beinahe keinen oder doch nur einen sehr geringen Einfluss auf den Betrieb der Gewerbe und Fabriken gehabt haben ... Am schlimmsten daran ist in dieser Hinsicht der Galvanismus; in der That steht er auch in dem schlechtesten Kredit, weil in den zwei Dezennien, während welcher sich so viele Naturforscher mit ihm beschäftigt haben, durchaus keine Nutzanwendung von demselben in den Gewerben gemacht worden ist. Auch die wunderbaren Entdeckungen, welche wir Davy verdanken, vermochten nicht dieses Publikum günstiger zu stimmen, indem es bei der Frage fest stehen bleibt, was denn der praktische Nutzen dieser Entdeckungen sei? Es würde daher, um dem Galvanismus auch bei diesem Publikum einiges Ansehen zu verschaffen, recht gut sein, wenn von Zeit zu Zeit eine praktische Nutzanwendung desselben nachgewiesen werden könnte ...“

Fischer geht mit gutem Beispiele voran und zeigt, wie man beliebige Mengen von Hornsilber (geschmolzenes Chlorsilber) mit Hilfe des Galvanismus leicht und vollständig zu metallischem Silber reduzieren kann.

Indessen scheint diese Reklamation keinen grossen Erfolg gehabt zu haben. Erst im Jahre 1838 hörte man wieder von einem bemerkenswerten Eingreifen des galvanischen Stromes in die chemische Industrie, da Becquerel[2]) in der Pariser Akademie einen Bericht von zahlreichen Versuchen verlas, die er einige Jahre hindurch gemacht hatte,

---

[1]) Vorgel. in der physik. Sekt. der Schlesischen Gesellsch. f. vaterl. Kultur am 19. Aug. 1812.

[2]) Becquerel, Bibl. univers. 14, p. 432.

um die elektrischen Kräfte zur Ausbringung von Silber, Kupfer und Blei aus Erzen zu benutzen. Er unterwarf die Erze geeigneten vorbereitenden Prozessen und trennte die Metalle durch Anwendung verschiedener Stromdichten. Die Versuche, welche anfangs mit sehr kleinen Quantitäten von Mineral angestellt wurden, bewährten sich dann auch mit Tausenden von Kilogrammen.

Solche technischen Verfahren aber blieben spärlich. 1862 machen Becquerel und Ed. Becquerel[1]) Mitteilungen über Verfahren, eine Reihe von Metallen in geeigneter Form aus ihren Lösungen abzuscheiden. Sie finden, dass es im allgemeinen stets gelingt, zusammenhängende Niederschläge zu erhalten, wenn man nur konzentrierte Lösungen anwendet und die Intensität des Stromes nach der Dichte der Flüssigkeit abmisst.

Zur Abscheidung des Kobalts versetzen sie eine Lösung von Kobaltchlorür mit so viel Kalilauge oder Ammoniak, dass die freie Säure gerade abgestumpft ist, und lassen dann einen schwachen Strom durch die Flüssigkeit gehen; so erhalten sie das Metall in blendend weissen, zusammenhängenden Schichten; sowie die Lösung sauer wird, wird der Niederschlag schwarz, dann geben sie wieder etwas Ammoniak zu. Das abgelagerte Metall ist hart und brüchig, wird aber, wenn man es in einer Wasserstoffatmosphäre vorsichtig erhitzt, sehr hämmerbar und lässt sich dann leicht bearbeiten. Das Kobalt ist sehr rein.

Wenn die Flüssigkeit in der Zersetzungszelle Blei- oder Mangansalze enthält, so setzen sich deren Superoxyde an der Anode ab; Eisen bleibt grösstenteils in der Mutterlauge, denn die abgeschiedenen Metallniederschläge enthalten kaum Spuren davon.

In ganz ähnlicher Weise erhalten sie Nickel aus einer neutral gehaltenen Lösung von Nickeloxydul in Schwefelsäure oder von schwefelsaurem Nickeloxydul-Ammoniak.

Durch einen sehr schwachen Strom aus einer neutralen Goldchlorürlösung gewinnen sie zusammenhängende Schichten von Gold, welches durch Ausglühen hämmerbar wird.

Silber scheiden sie aus konzentrierter, möglichst neutraler Lösung unter Anwendung einer Silberanode aus, und

Platin erhalten sie bei der Elektrolyse sehr konzentrierter, neutraler Lösungen unter Benutzung eines Platindrahtes als negativer Elektrode, um welche sich das Metall festhaftend ablagert.

Hieran schliesst sich das Zink, welches zuerst 1872 in grösseren Mengen von Mijers[2]) elektrolytisch dargestellt wurde. Er benutzte dazu eine Ammoniaksalzlösung von Zinksulfat und verwandte als positive Elektrode eine Zinkplatte, als negative einen T-förmig gebogenen Kupferdraht. Leitete er dann in die Flüssigkeit einen Strom von zwei Bunsen-Elementen, so bedeckte sich der Kupferdraht sogleich mit Zink. und es erschienen an den Enden des T-Stückes bald baumförmige Krystallisationen des Zinks, welches er mit verdünntem Ammoniak wusch.

1875 benutzte Lecocq Boisbaudran den elektrischen Strom zur Abscheidung des Galliums, welches er in gewissen Zinkblenden entdeckte[3]).

---

[1]) Compt. rend. 55. p. 18.
[2]) Mijers, Compt. rend. 74. p. 198.
[3]) Compt. rend. 1875.

Von grosser Bedeutung für die Elektrometallurgie sind die Bunsenschen Methoden geworden, deren Prinzip für die Herstellung einer Reihe von Metallen noch heute allgemein angewendet wird. Der Abschnitt „Metalle“ wird darüber näheren Aufschluss geben.

Die erste wichtige Anwendung in grösserem Massstabe fand die galvanische Metallabscheidung in der 1839 von Jacobi und Spencer erfundenen Galvanoplastik, die ihren Ursprung der 1836 von de la Rive gemachten Beobachtung verdankt, dass das auf der Kupferplatte eines Daniellschen Bechers niedergeschlagene Kupfer von derselben ablösbar und ein mikroskopisch genauer Abdruck derselben ist. Die Galvanoplastik hat sich zu einer überaus wichtigen und blühenden Industrie entwickelt. Sie stellt Ueberzüge von Metallen, wie Kupfer, Nickel, Silber, Gold u. s. w. auf einer leitenden Grundlage her, so dass sie ebensowohl zum Vernickeln, Versilbern, Vergolden u. s. f. von anderen weniger luftbeständigen Metallen wie Eisen etc. als auch zur Reproduktion von Kupferplatten oder plastischen Kunstgegenständen verschiedenster Art angewendet werden kann.

Die dabei in Frage kommenden Methoden sind im grossen und ganzen dieselben, wie sie bei elektrolytischen Metallabscheidungen aus Lösungen überhaupt in Anwendung zu bringen sind. Die Zusammensetzung der galvanoplastischen Bäder, in welche der zu überziehende Gegenstand als Kathode eingehängt wird, ist eine sehr mannigfaltige und wird nach sehr verschiedenen, empirisch gefundenen Rezepten geregelt, bezüglich welcher auf die Spezialwerke über Galvanoplastik und Galvanostegie verwiesen sei.

Als Beispiel für die Art der galvanoplastischen Arbeit möge die kurze Beschreibung der Reproduktion einer Kupferplatte dienen.

Die zu reproduzierende Kupferplatte wird in einen mit Harz ausgegossenen Holzkasten und über dieselbe schwebend ein Holzrahmen gelegt, dessen untere Seite durch ein poröses Diaphragma geschlossen ist. Auf diesem letzteren liegt eine amalgamierte Zinkplatte, welche durch einen Bleistreifen mit der Kupferplatte leitend verbunden ist. Der Trog erhält eine kalt gesättigte Lösung von Kupfervitriol und zur Konstanthaltung der Konzentration Kupfersulfatkrystalle. Das durch den Rahmen und das Diaphragma gebildete Kompartiment wird durch Zinksulfatlösung angefüllt. Auf der Kupferplatte, welche mit feinstem Graphitpulver bepinselt worden ist, schlägt sich dann, fest anhaftend, eine Kupferschicht nieder, deren Innenseite eine getreue negative Reproduktion der gravierten Platte liefert.

Ein ähnliches Verfahren lässt sich bei der Verkupferung von eisernen Gegenständen anwenden. Umgekehrt ist das Verstählen von Kupfer- etc. Platten sehr wichtig geworden. Man verwendet dazu ein Bad von Eisenvitriol und Salmiak, in welches eine Eisenplatte als Anode, die zu verstählende Kupferplatte als Kathode eingehängt wird; auf der letzteren schlägt sich eine dünne, äusserst harte Eisenschicht nieder.

Galvanisch ätzen kann man Platten, welche man bis auf die zu ätzenden Stellen mit einem Ueberzuge von Wachs, Asphalt und schwarzem Pech überzogen hat, und dann als Anoden in ein geeignetes Bad bringt.

Der metallurgischen Technik konnten alle die oben beschriebenen Verfahren nutzbringend erst zugänglich werden, als man über elektrische Kraft in beliebiger Menge verfügen konnte. Das aber ist, wie im ersten Teile dieses Buches besprochen, noch nicht lange her. Im Jahre 1872 lieferte Gramme an Christofle in Paris die erste dynamo-elektrische Maschine und bald gab es kein grösseres galvanoplastisches Etablissement, welches sich noch der Batterien zu den Metallfüllungen bediente.

Bald sehen wir die Dynamomaschine auch auf den Hüttenwerken ihren Einzug halten, um hier Metalllegierungen zu zerlegen und deren einzelne Bestandteile für sich zu gewinnen. Vorzugsweise wandte man den so gelieferten Strom zur Gewinnung des Kupfers und in den Affinieranstalten zur Scheidung desselben von Silber und Gold aus alten Münzen an.

In der norddeutschen Affinerie in Hamburg wurde das galvanische Affinieren im Jahre 1876 in Deutschland zuerst eingeführt. Drei grosse, von Gramme gelieferte dynamo-elektrische Maschinen wurden zur Zerlegung verwendet; sie sollten per Stunde 50 kg Kupfer an der Anode lösen, an der Kathode niederschlagen.

Zur Reingewinnung von Kupfer lieferten in derselben Zeit Siemens & Halske den fiskalischen Hütten zu Oker am Harz fünf grosse Dynamos, deren jede in 24 Stunden 5 bis 6 Centner Kupfer niederschlug.

In diese Zeit fallen auch die ersten technischen Versuche, die Wärmewirkung des elektrischen Stromes zum Schmelzen von Metallen zu benutzen. William Siemens in London gelang es mittelst einer Dynamomaschine, die 4,2 Pferdekräfte verbrauchte, in einer Viertelstunde 1 kg Stahl zu schmelzen, nachdem der Schmelztiegel in etwa derselben Zeit ins Weissglühen gebracht war. Siemens sprach gleichzeitig auch die Möglichkeit aus, die Erze mittelst der Elektricität zu reduzieren unter Anwendung der Wasserkraft als Motor der elektrischen Maschinen z. B. der Ebbe und Flut, die an Englands Küsten so bedeutend ist.

Kurz mag hier noch darauf hingewiesen werden, dass Werner Siemens in Berlin bald darauf eine Maschine baute, deren magnetische Wirkung dazu verwertet wurde, um aus Feilspänen das Eisen zu entfernen, eisenhaltige Erze von anderen zu scheiden, um den in den Porzellanfabriken zur Verwendung kommenden Kaolin von Eisen zu befreien u. dergl. m.[1]).

Beide Ideen haben sich vortrefflich bewährt; namentlich hat die elektrische Schmelzung ungeahnte Erfolge aufzuweisen.

War so die Elektrometallurgie das wichtigste und am liebsten bebaute Feld der Elektrochemie, so fehlte es natürlich doch nicht an Versuchen, den elektrischen Strom auch für andere chemische Zwecke nutzbar zu machen. Da finden wir 1830 und später Becquerel in hervorragender Weise thätig[2]), indem er Kupferoxydul, Bleioxyd,

---

[1]) Cf. Meidinger, Pol. Notizbl. **36**, p. 321.

[2]) Mém. de l'Acad. 1830, **9**, p. 575; 1831, **10**, p. 239 ff., 271 ff. — Ann. chim. phys. **43**, p. 131; **46**, p. 26. — Pogg. Ann. Phys. Chem. **16**, p. 306. — Fechners Rep. d. N. Entd. in der anorganischen Chemie **1**, p. 200. — Baumgart. Zeitschrift **8**, p. 93.

Kupferchlorür, Chlorsilber, die Sulfide von Silber, Kupfer, Antimon, Zinn, Eisen; Jodblei und Jodkupfer, Bleicarbonat, Kaliumcarbonat, Schwefel und verschiedene Doppelsalze mittelst galvanischer Ströme in krystallinische Formen bringt, die den in der Natur vorkommenden so ähnlich sind, dass er den Schluss für berechtigt hält, dass bei der Bildung der natürlichen Verbindungen ähnliche Prozesse gespielt haben müssen, wie er sie angewandt. Später[1]) studiert er die Einwirkung des Stromes auf Zinnober, Schwefelsilber, Kupferkies, Malachit, Schwefel u. a. unter Wasser. Als allgemein anzuwendendes Arbeitsprinzip für solche Versuche stellt er fest, man müsse, um eine unauflösliche Verbindung krystallinisch zu erhalten, eine Verbindung derselben mit einer anderen auflöslichen herstellen und dann eine sehr langsame Zersetzung derselben bewerkstelligen. So erhält er z. B. Schwefelsilber auf folgende Weise: Zwei kleine, an beiden Enden offene Röhren werden am unteren Ende mit ganz feinem Thone, der mit einer leitenden Flüssigkeit getränkt ist, verschlossen, in die eine wird eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali, in die andere eine gesättigte Lösung von Silbernitrat gegossen; beide Röhrchen werden darauf in eine weitere, unten verschlossene Röhre gesetzt, welche nicht zu gut leitende Flüssigkeit derselben Art, womit der Thon getränkt ist, enthält; die Lösungen der kleinen Röhrchen werden durch einen Bogen aus Silber miteinander verbunden. Man hat so eine geschlossene Kette und beobachtet bald eine Zersetzung des Silbernitrats; das hineintauchende Ende des Silberbogens bedeckt sich mit metallischem Silber, während Sauerstoff und Salpetersäure sich nach dem anderen Ende begeben, wo zuerst ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silberoxydkali entsteht, welches in schönen Prismen krystallisirt. Bald aber zersetzt sich diese Verbindung, es bildet sich Kaliumsulfat und Schwefelsilber, welches sich in kleinen, schönen, den natürlichen völlig gleichenden Oktaedern abscheidet.

Besonders bemerkenswert bei diesen Versuchen ist die erste Anwendung von Diaphragmen aus Thon — als Vorläufer der Thonzellen.

Im Anschluss hieran sei erwähnt, dass Böttger[2]) bei der Elektrolyse von Kupferchlorür in schwacher Salzsäure unter Vermittelung zweier Kupferbleche auf der Anode schneeweisse, mikroskopische Tetraeder von Kupferchlorür erhielt, während sich gleichzeitig auf der Kathode sehr schwammiges Kupfer absetzte, welches nach dem Waschen beim Kochen mit Chlorkalklösung anfänglich reinen Sauerstoff, zuletzt aber ein, eine Flamme zum Verlöschen bringendes Gas entwickelte.

Dass bei der Elektrolyse gewisse Metallsalzlösungen, namentlich von Blei und Mangan sich auf der Anode Metallsuperoxyde abscheiden, war schon früher beobachtet und wurde auch bereits erwähnt. Systematische Untersuchungen darüber gehören indessen erst späteren Zeiten an.

1848 macht Hittorf[3]) auf die Superoxyde der Alkalien aufmerksam, die man leicht erhalte, wenn man leicht schmelzbare Sauer-

[1]) Compt. rend. 1862, 56, p. 237.
[2]) Journ. prakt. Chem. II, 2, p. 135.
[3]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 72, p. 481.

stoffsalze derselben in geschmolzenem Zustande elektrolysiert; 1854 macht Osann[1]) Versuche mit Blei-, Nickel-, Silbersuperoxyd; 1868 studiert Wöhler[2]) die Verhältnisse bei den edlen Metallen und namentlich denen der Platingruppe. Er findet, dass durch den Strom eine Silberanode sich schnell mit Superoxyd bedeckt, wenn als Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser oder Natriumsulfatlösung verwendet wird; während sich in salpetersaurer Kalilösung die ganze Flüssigkeit schnell mit hellbraunem Silberoxyd füllt; in einer Lösung von Ferrocyankalium belegt sich das Silber mit weissem, amorphem Ferrocyansilber; in einer Lösung von Kaliumbichromat mit rötlichschwarzem, fein krystallisiertem chromsauren Silber. Palladium erhält auf der Anode einen Superoxyd-, auf der Kathode einen Metallschwammüberzug; Thallium bildet schwarzes Oxyd; Osmium und Ruthenium liefern Osmium- und Ruthensäure, die, wenn man als Elektrolyten Natronlauge anwendet, mit tief gelber Farbe in Lösung gehen.

Bei der Elektrolyse von Wismutnitrat entsteht an der Platinanode Wismutsuperoxyd und sehr viel Ozon[3]).

Das Ozon entsteht oft bei Elektrolysen. 1840 sagt Schönbein[4]): „Seit einer Reihe von Jahren habe ich bei meinen elektrochemischen Untersuchungen häufig Gelegenheit gehabt, während der Elektrolyse des Wassers überall und in der Nähe der Zersetzungszelle einen Geruch zu bemerken, der mit demjenigen die grösste Aehnlichkeit hat, welcher sich während des Ausströmens von gewöhnlicher Elektricität aus Spitzen kundgiebt ... Der Geruch wird nur an der positiven Elektrode entbunden ..., es lässt sich das riechende Prinzip in wohlverschlossenen Gefässen beliebig lange aufbewahren. Die Entwickelung des riechenden Wesens ist von folgenden Umständen abhängig: 1. von der Natur des Metalles, welches als positive Elektrode dient, 2. von der chemischen Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit und 3. von der Temperatur dieser Flüssigkeit oder der Elektrode.“ Als Elektrodenmaterial findet er nur Platin und Gold geeignet, während leichter oxydierbare metallische Körper und die Kohle unbrauchbar sind; als Elektrolyt verwendbar ist destilliertes Wasser, welches mit reiner Schwefelsäure, Phosphorsäure, chemisch reiner Salpetersäure, schwefelsaurem Natron, phosphorsaurem Kali oder salpetersaurem Kali versetzt ist. Bei Gegenwart von oxydierbaren Substanzen wie Oxydulverbindungen entsteht der Geruch nicht. Die weitere Untersuchung dieses riechenden Prinzips führt Schönbein zu der Ueberzeugung, dass er es mit einem eigentümlichen Körper zu thun hat, für den er den Namen Ozon vorschlägt.

St.-Edme[5]), welcher 1864 die Ozonbildung bei der Elektrolyse beobachtete, fand, dass nur verdünnte Schwefelsäure, nicht aber konzentrierte oder angesäuertes Wasser Ozon liefern; dass geschmolzene

---

[1]) Verh. d. Würzb. phys.-med. Ges. 5, p. 71. — Pharm. Centr. 1854, p. 595.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 146, p. 263 u. 375.
[3]) Böttger, Polyt. Notizbl. 25, p. 320; s. noch Wernicke, Ueber die durch Elektrolyse darstellbaren Superoxyde, Journ. prakt. Chem. II, 2, p. 419.
[4]) Pogg. Ann. Phys. Chem. 50, p. 616.
[5]) Compt. rend. 59, p. 291; s. a. Osann, Verh. Würzb. phys.-med. Ges. 1859, 10, p. 3.

Chromsäure und sehr verdünnte Chromsäurelösungen, glasige Phosphorsäure, selbst in konzentrierter Lösung und ebenso Lösungen von gereinigtem Kali und Natron nur Sauerstoff, dass dagegen gesättigte Chromsäurelösung, schwach befeuchtete, glasige Phosphorsäure und ebensolches Kali und Natron Ozon liefern [1]).

H. Mac Lood[2]) stellte 1886 fest, dass die grösste Menge Ozon bei der Elektrolyse einer Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,2 bis 1,25 gebildet wird.

Eine ähnliche, „aktive" Modifikation des Wasserstoffs, einen „Ozonwasserstoff" glaubte Osann[3]) gleichzeitig bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure zu erhalten.

Die Veränderungen, welche die Schwefelsäure unter dem Einflusse des elektrischen Stromes erleidet, sind überhaupt vielfach Gegenstand der Beobachtung bis in die neueste Zeit gewesen. Erwähnung soll hier noch eine Untersuchung von Geuther[4]) finden. Danach wird reine, wasserfreie Schwefelsäure durch einen Strom von 14 Bunsen-Elementen nicht zerlegt; die Zerlegung erfolgt aber nach dem Vermischen mit Schwefelsäurehydrat. Bei einer Mischung aus 4 Teilen wasserfreier und 1 Teil Hydratschwefelsäure entwickelt sich am positiven Pole viel Sauerstoff, am negativen Pole dagegen kein Gas; die anfänglich bei dem Versuche bräunlichgelbe Flüssigkeit wird im Schenkel des positiven Poles farblos, während im anderen Schenkel nach einiger Zeit von der negativen Seite blaue Streifen aufsteigen.

Ein Gemisch aus 3 Teilen wasserfreier und 1 Teil destillierter Säure leitete den Strom besser; es wurde mehr Sauerstoff abgeschieden, auch zeigte sich am negativen Pole etwas Gas und vermehrte blaue Streifen, so dass der ganze Schenkel schön blau erschien, während gleichzeitig Schwefeldioxyd auftrat; die Erscheinung war mit bemerkenswerter Temperaturerhöhung verbunden, die ihrerseits die blaue Färbung beeinträchtigte; es zeigte sich dann in der That, dass durch Eintauchen des negativen Schenkelrohres in auf 60° erwärmtes Wasser die blaue Färbung völlig verschwand, um aber beim Abkühlen wiederzukehren.

Aus dem Auftreten der blauen Färbung schliesst Geuther auf eine Abscheidung von Schwefel an der Kathode, der darauf mit der charakteristischen Farbe von der wasserfreien Schwefelsäure aufgenommen wird.

Die neuesten Untersuchungen haben meist im Auge, die Bildung von Ueberschwefelsäure (s. u.) und im Anschluss daran zum Teil die chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator in exakter Weise aufzuklären.

Hier kann auch gleich der Zerlegung der schmelzbaren Molybdänsäure und der Reduktion der Vanadinsäure zu den dunkel stahlblauen Krystallen VO^2 durch Buff gedacht werden[5]).

Werfen wir einen raschen Blick auf die elektrolytische Abscheidung der Halogene und die Darstellung von Chlorverbindungen, die

---

[1]) Cf. Lieben u. Janeczek. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 8. p. 1018.
[2]) Chem. News 53, p. 306.
[3]) S. darüber Verh. Würzb. phys.-med. Ges. 1857, 8, p. 180; 1858 v. 30. Okt.; 1859, 10, p. 3. — Pogg. Ann. Phys. Chem. 95, p. 311; 97, p. 327; 122, p. 616.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 109, p. 129.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 110, p. 257.

in neuester Zeit sich zum Grossbetriebe entwickelt hat, so finden wir die Methoden dafür auch bereits in ferner Vergangenheit.

Simon stellte wohl zuerst 1801 Chlor auf galvanischem Wege her [1]; er füllte zwei Röhren, die unten durch einen Streifen mageren Rindfleisches verbunden waren, mit destilliertem Wasser, versah sie mit Korkstöpseln und Golddrähten und setzte sie der Einwirkung von 50 Volta-Schichtungen aus. Er erhielt so neben Wasserstoff und Sauerstoff eine wässerige Lösung, welche eigentümlich roch, bleichend wirkte, Höllensteinlösung käsig fällte, kurz, alle Reaktionen des Chlors gab.

Aehnliche Beobachtungen wurden dann in der Folge von vielen Anderen gemacht, so von Pfaff [2], Erdmann [3], Bökmann [4], Desormes [5] etc.

Die elektrolytische Ueberführung von Kaliumchlorid in Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat aufgefunden zu haben, ist wiederum ein Verdienst von Berzelius (s. o.). Kolbe bestätigte 1847 [6] die Versuche und erweiterte sie dadurch, dass er durch Elektrolyse von Unterchlorsäure die freie Chlor- und Ueberchlorsäure gewann. Nach Tommasi werden angesäuerte Lösungen von Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat reduziert, während nicht angesäuerte Lösungen in Kali und freie Säure zerfallen [7].

Kolbe studierte gleichzeitig die Einwirkung des elektrischen Stromes auf Chlorammonium, bei der bereits Daniell [8] zu dem bemerkenswerten Resultate gekommen war: „das salzsaure Ammon ist ein Elektrolyt, dessen zusammengesetztes Kathion aus 4 Aeq. H und 1 Aeq. N besteht, so dass sein elektrolytisches Symbol $Cl^2 + (N^2, 4H^2)$ ist, was die von Berzelius aufgestellte Hypothese (cf. o.), nach welcher Ammonium $(N^2, 4H^2)$ die metallische Basis der Ammoniaksalze ist, bestätigt."

Kolbe findet, dass konzentrierte Lösungen von Salmiak an der Anode in kleinen Tröpfchen Chlorstickstoff [6] absetzen, welche bei Berührung der Elektroden mehr oder weniger heftig explodieren.

Die Schwierigkeit, diese so lange bekannten Methoden der Zerlegung der Alkalichloride praktisch verwendbar zu machen, lag nicht in dem elektrolytischen Vorgange, sondern darin, dass man kein Material hatte, welches auf die Dauer den Angriffen von Aetzkali und Chlor widerstehen konnte. Zellen, Elektroden und Diaphragmen fielen stets rasch der Zerstörung anheim. Erst in neuester Zeit scheinen die Bemühungen um brauchbare Materialien von Erfolg gekrönt worden zu sein: wenn darüber auch herzlich wenig bekannt geworden ist, so spricht doch dafür, dass bereits mehrere grössere Fabriken die elektrolytische Gewinnung von Chlor — als Bleichflüssigkeit, flüssiges Chlor oder Chlorkalk —, Alkali und Carbonat in grossem Massstabe betreiben.

---

[1] Gilb. Ann. **8**, p. 36.
[2] Gilb. Ann. **7**, p. 250.
[3] Ebenda **11**. p. 214.
[4] Ebenda **8**. p. 138.
[5] Crells Ann. 1803, **1**, p. 108.
[6] Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **49**, p. 393.
[7] Tommasi, Bull. Soc. chim. Paris. **45**, p. 144.
[8] *Daniell*, Ann. Chem. Pharm. **36**, p. 37.

Kurz erwähnt mag noch werden, dass der galvanische Strom Lösungen von Chlor, Brom und Jod sowie von den Halogenwasserstoffsäuren in Wasser zur Ueberchlor-, Ueberbrom- und Ueberjodsäure zu oxydieren vermag [1]).

Interessant sind die Versuche, welche darauf abzielten, das Fluor elektrolytisch abzuscheiden. Es ist ganz selbstverständlich, dass diese Versuche weit zurückreichen; indessen waren die Resultate nicht so, dass sie hier Erwähnung verdienten. Etwas glücklicher darin war Fremy [2]). Er schmolz in einem Platintiegel Fluorcalcium und elektrolysierte dasselbe; dabei schied sich am negativen Pole Calcium ab, welches an der Luft verbrannte, während am positiven Pole ein lebhaftes Brausen von entweichendem Fluor zu konstatieren war.

Bei einem anderen Versuche schmolz er in einer tubulierten Platinretorte Fluorkalium und tauchte durch den Tubus einen Platindraht als Anode in die Schmelze, während die Gefässwandungen mit dem negativen Pole in Verbindung waren: Der Draht verwandelte sich allmählich in Fluorplatin, dieses in Platinschwamm und es entwickelte sich dabei ein Gas, welches stark roch und das Wasser zersetzte, in welchem sich danach Fluorwasserstoff befand.

Bartoli und Papasogli elektrolysierten 1889 eine konzentrierte Lösung von Fluorwasserstoff unter Anwendung von Kohleelektroden [3]); dabei wurden diese angegriffen und traten in die Reaktion ein; die Anodenkohle zerfiel und gab nach dem Behandeln mit unterchlorigsaurem Natron: Fluornatrium, Mellithsäure und Derivate derselben.

Uebrigens lieferte unter denselben Umständen Antimonsäure Mellithsäure und andere Benzocarbonsäuren.

Die Abscheidung des Fluors und die Feststellung seiner Eigenschaften ist dann Moissan auf elektrolytischem Wege wirklich geglückt (s. Fluor).

Kurz hingewiesen nur soll hier auf die Hitzewirkungen des elektrischen Stromes werden, deren schon früher einmal gedacht worden ist und die in der elektrochemischen Wissenschaft und Industrie unserer Tage vielversprechende Erfolge aufzuweisen haben.

Sobald man anfing, sich mit elektrischen Strömen und ihrer Anwendung zu beschäftigen, bemerkte man auch die Wärmewirkung derselben, und wir hören sogleich von Glühversuchen, die mit Drähten der verschiedensten Metalle, von Schmelz- und Verbrennungserscheinungen, die mit Hilfe des Volta-Bogens in Scene gesetzt wurden. Die Litteratur jener Zeit ist reich an derartigen Mitteilungen und weist auch manches hübsche Experiment auf; doch es würde zu weit führen, würde hier darauf eingegangen werden. Was uns in diesem Augenblicke interessiert, ist, dass Davy im Jahre 1808 [4]) eine Verbindung von Kalium und Kohle, ein Kaliumcarbid, beschreibt; diesem ersten Carbide folgten dann allmählich weitere, die teils Davy, vor allem aber Wöhler in den 60er Jahren aus Kohle und Erden mittelst elektrischer Hitze darstellte. Auch das Calciumcarbid und seine Eigen-

---

[1]) Riche, Compt. rend. 47, p. 348.
[2]) Fremy, Compt. rend. 40, p. 965.
[3]) Bartoli u. Bapasogli, L'Orosi 11, p. 397. — Chem. Centralbl. 1889, 1, p. 178.
[4]) Davy, Gilb. Ann. 35, p. 436.

[illegible] mit Wasser unter Acetylenentwicklung zu zerfallen. [illegible] Wöhler [illegible] grössere Mengen solcher Carbide herzustellen, hat aber in neuerer Zeit erst Moissan gelehrt, dem es mit seinem elektrischen [illegible] gelang, Kohle in Diamant umzuwandeln, sowie eine Reihe von Metallen, wie Uranium, Zirconium, Titan, Molybdän, Chrom, Vanadium u. s. w. aus ihren Oxyden und Kohle zu gewinnen. Das Kapitel „Stickstoff und Carbide“ und das der Metalle wird darüber näheren Aufschluss geben.

An dieser Stelle sei noch der Versuche von A. Buff und A. W. Hofmann[2] aus dem Jahre 1860 gedacht, welche Gase und Dämpfe von Flüssigkeiten auf vierfach verschiedene Weise durch elektrisches Glühen zersetzten, nämlich durch Einwirkung eines kräftigen Funkenstromes mit dem Ruhmkorff-Apparate; dann durch elektrisches Glühen eines Platindrahtes, einer Eisenspirale und durch den Flammenbogen. So zersetzten sie Ammoniak und Amine, Cyan, Stickoxydul und Stickoxyd, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Methan, Aethan, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Chlorwasserstoff und Fluorsilicium.

Aehnliche Versuche machten 1871 Mulder und Embden[3].

So kurz und gedrängt auch der vorstehende Abriss der Entwicklung der angewandten Elektrochemie ist, er giebt jedenfalls ein Bild davon, wie das neue Agens, der galvanische Strom, sich schnell zu einer Kraft entwickelte, die sich auf den verschiedensten Gebieten der anorganischen Chemie zu bethätigen beflissen war und hier auch schon nach kurzer Zeit auf schöne, ja glänzende Erfolge blicken konnte.

Ganz anders lagen die Dinge auf dem Gebiete der organischen Chemie. Die eigentümlichen Anschauungen über die organischen Verbindungen, über ihre Bildung und Entstehung, die noch jahrzehntelang in unserem Jahrhundert die Herrschaft führten, waren nicht geeignet, dazu anzuspornen, die erfolgreichen Versuche aus dem toten Mineralreiche in die „Welt des Lebens“ zu übertragen; dazu kam, dass die äusserst dürftigen Kenntnisse und Vorstellungen über die organischen Verbindungen solche Versuche auch nicht einmal sonderlich interessant erscheinen lassen mussten. Da ist es kein Wunder, dass wir nur wenig historische Notizen über elektrochemische Arbeiten in der organischen Chemie zu geben haben.

Nachdem man angefangen hatte, die Wirkungen des galvanischen Stromes auf Wasser und wässerige Lösungen zu beobachten, war es naheliegend, auch den Alkohol ähnlichen Versuchen zu unterwerfen. So sehen wir 1803 Davy[4] und dann auch andere Forscher feststellen, dass Alkohol um so schlechter den Strom leitet, je wasserfreier er ist, erfahren wohl auch von beobachteten Zersetzungserscheinungen. Indessen man ging diesen schwierigeren Verhältnissen nicht auf den Grund; erst 1840 finden wir eine umfangreiche Arbeit von Lüdersdorff[5], die nach mancher Richtung hin Interesse hat. Nach seinen Beobachtungen wird absoluter Alkohol (0,789 spez. Gew.) zwischen

1) Ann. Chem. Pharm. 124, p. 220.
2) Buff u. Hofmann, Ann. Chem. Pharm. 113, p. 129.
3) Mulder u. Embden, Zeitschr. f. Chem. N. F. 14, p. 312.
4) Gilb. Ann. Phys. Chem. 12, p. 356.
5) Pogg. Ann. Phys. Chem. 19, p. 77.

Platinelektroden kaum zersetzt, unverändert wird er zurückerhalten. Alkohol vom spez. Gew. 0,809 entwickelt nur am negativen Pole Gas, welches mit blauer Flamme brennt; der Alkohol nimmt einen eigentümlichen Geruch und saure Reaktion an.

Ein Gemisch von 3 Teilen absolutem Alkohol und 1 Teil Wasser giebt nach 12stündiger Elektrolyse zwischen Platinelektroden ein Destillat von 0,84 spez. Gew., welches säuerlich schmeckt, aber einen durchdringenden Aethergeruch und auch Aethergeschmack zeigt, während der Rückstand stark sauer reagiert, ätherartig und nach Essigsäure riecht.

Bei einer Wiederholung des Versuches zwischen Blei- oder Zinkelektroden blieb der Alkohol unverändert.

Bei der Elektrolyse von 2 Teilen rauchender Salzsäure und 1 Teil Alkohol (0,789 spez. Gew.) zwischen Platindrähten teilt sich die Flüssigkeit nach 14 Stunden in zwei Schichten, deren untere, welche den positiven Pol umgiebt, blassgelb, deren obere farblos ist; letztere vermehrt sich auf Kosten der unteren fortwährend. Das entwickelte Gas scheint Wasserstoff oder „gekohlter Wasserstoff" zu sein. Wurde die Flüssigkeit auf eine Porzellanschale gegossen, so trennte sie sich schnell in zwei Schichten, von denen die eine farblos, sehr liquid, von äusserst gewürzhaftem, süsslichem Geschmack war und den intensivsten Aethergeruch verbreitete. Die Flüssigkeit verdunstete an der Luft schnell, worauf eine geruchlose, dickflüssige, hochschwefelgelbe, rauchende Flüssigkeit zurückblieb.

Aehnliche Versuche machte Lüdersdorff noch mit Mischungen von Alkohol mit Essigsäure und Schwefelsäure verschiedener Konzentration; bei Anwendung von Nordhäuser Vitriol oder Schwefeltrioxyd erhielt er nach Knoblauch riechende Oele.

Aehnlichen Versuchen begegnet man dann und wann; so bei Ritchie und Connell[1]); bei Kolbe[2]); 1864 konstatiert — in Ergänzung der Lüdersdorffschen Beobachtungen — Jaillard, dass bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol unter Wasserstoffentwickelung Aldehyd gebildet wird[3]); und 1886 findet Habermann[4]) bei denselben Untersuchungen an der Kathode Wasserstoff nebst kleinen Beimengungen anderer Gase und in der elektrolysierten Flüssigkeit Aldehyd und bei länger fortgesetzter Elektrolyse ein dem Aldehydharz ähnliches Harz und Aethylschwefelsäure. Ein Gemisch von Alkohol und Kaliumacetat geht durch galvanische Wirkung in Wasserstoff, Aethan und äthylkohlensaures Kali über, während sekundär wenig Kohlendioxyd und Essigäther gebildet werden.

Aehnliche Resultate ergab die Elektrolyse von Methyl-Propyl-Butyl-Alkohol.

Endlich fanden D'Almeida und Dehérain[5]), dass die Elektrolyse einer Mischung von 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure zwischen Platinelektroden mit fünf grossen Bunsen-Elementen zur Bildung von Aldehyd, Essigsäure und Ameisenäther, sowie von Ammoniak und Aminbasen führte.

---

[1]) Journ. de chim. méd. 1835, p. 511.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 1849, **69**, p. 257.
[3]) Jaillard, Compt. rend. **58**, p. 7203.
[4]) Habermann, Mon. f. Chem. **7**, p. 529.
[5]) Compt. rend. **51**, p. 214.

An derartige Versuche schlossen sich häufig ähnliche mit Aether. doch ohne zu greifbaren Resultaten zu führen.

Von Interesse ist, dass der Aldehyd, wie bei der elektrolytischen Oxydation von Alkohol, auch aus Chloral durch den galvanischen Strom neben einem sauren Körper gebildet wird, während gleichzeitig Wasserstoff und Chlor frei werden [1]).

Weit interessanter als diese Resultate sind die zahlreicheren Arbeiten über die Elektrolyse organischer Säuren, zumal man versuchte, dieselbe heranzuziehen zur Stütze der Theorien über die Konstitution der organischen Verbindungen. Es ist hier nicht der Ort, darauf näher einzugehen; doch eine kurze Andeutung wird nicht unwillkommen sein.

Kolbe [2]) glaubte, da die Elektrolyse von organischen Säuren ihn zu Kohlenwasserstoffen geführt hatte, der Zerfall derselben durch den galvanischen Strom könne nur so gedeutet werden, dass dabei die zu Grunde liegenden Radikale frei werden; so sollte Essigsäure das Radikal Methyl, Valeriansäure „Valyl" u. s. w. abscheiden, die sich eventuell verdoppelten.

Diese Anschauung rief eine lebhafte Diskussion hervor, an der sich namentlich Kekulé, Berthelot, Wurtz — welcher bei dieser Gelegenheit Mischungen zweier fettsaurer Salze elektrolysierte und dadurch die Vereinigung der dabei entstehenden verschiedenen elektrolytischen Reste zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen erzielte — Schützenberger [3]), Bourgoin [4]) beteiligten und welche zu einigen allgemeinen Sätzen über die elektrolytische Zerlegung der organischen Säuren führte.

So spricht Bourgoin aus, dass die Elektrolyse organischsaurer Salze genau wie die anorganischer verläuft nach dem Schema

$$SK = S(\text{äure am} +) \text{ und } K(\text{alium am} - \text{Pol}).$$

Unter geeigneten Bedingungen entstehen am positiven Pole aus den abgeschiedenen Säuren sekundäre Produkte, wobei man drei Reihen von Erscheinungen zu beachten hat; einmal den normalen Verlauf, der am negativen Pole Wasserstoff oder Metall, am positiven Pole die übrigen Elemente der Säure oder des Salzes ausscheidet; alsdann die charakteristische Reaktion der organischen Säure, welche durch Oxydation am positiven Pole gebildet wird und die entweder den Kohlenstoff oder den Wasserstoff oder beide ergreift. Schliesslich treten ausser dieser normalen Reaktion noch andere ein von tiefergehender, sekundärer Natur, die eventuell sogar zur vollständigen Verbrennung der Säure führen können [5]).

Bourgoin ist zu dieser Ansicht gekommen durch das Studium der Elektrolyse von Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure, Benzoësäure, Akonitsäure [6]) unter verschiedenen Verhältnissen. Als Zersetzungsprodukt dieser Säuren treffen wir fast stets Kohlenoxyd und Kohlendioxyd,

[1]) Tommasi, Bull. Soc. chim. Paris 1885, 45, p. 144.

[2]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 69, p. 257 ff.; 113, p. 244. — Kolbe und Kempf, Journ. pr. Chem. 2, p. 4, 46.

[3]) Bull. Soc. chim. Paris. N. S. 9, p. 1.

[4]) Bull. Soc. chim. Paris. N. S. 9, p. 34, 301, 427; 10, p. 3, 206. — Compt. rend. 65, p. 892, 1144; 67, p. 94.

[5]) S. noch Bourgoin, Compt. rend. 70, p. 191.

[6]) Bull. Soc. chim. Paris 9, p. 103.

dann Kohlenwasserstoffe wie Aethan und Homologe, Aethylen und Acetylen an.

Hinzufügen können wir, dass die Elektrolyse von Itaconsäure zu Kohlendioxyd, Allylen, Acrylsäure und Mesaconsäure; die von Citraconsäure zu denselben Produkten und die von Mesaconsäure zu Kohlendioxyd, Allylen, Acrylsäure und Itaconsäure[1]) führt, und dass aus Cyanessigsäure durch den galvanischen Strom Aethylencyanür gebildet wird[2]).

Es dürfte wohl interessieren, zu sehen, wie Kekulé[3]) sich den Reaktionsverlauf bei der Elektrolyse organischer Säuren vorstellt; er spricht sich darüber im Jahre 1864 unter Zugrundelegung besonders der zweibasischen Säuren folgendermassen aus: „Wenn der galvanische Strom auf die wässerige Lösung des Salzes einer organischen Säure einwirkt, so wird zunächst, wie bei nahezu allen metallhaltigen Verbindungen, am negativen Pole das Metall in Freiheit gesetzt. Kann dieses das Wasser zersetzen, so wird Wasserstoff abgeschieden und es findet gleichzeitig an der Kathode Anhäufung von Base statt. Der Rest des organischen Salzes wird durch die molekularen Zersetzungen, welche den Strom ausmachen, fortwährend nach dem positiven Pole hingeschoben und kann sich dort in zweierlei Weise verhalten. Er kann entweder, wenn das organische Molekül unmittelbar mit der Elektrode in Berührung steht, direkt in einfachere Bestandteile zerfallen; er kann andererseits, wenn das organische Salz durch Wasser von der Elektrode getrennt ist, zersetzend auf dieses einwirken; dadurch wird Sauerstoff in Freiheit gesetzt und gleichzeitig die organische Säure regeneriert, die sich deshalb an der Anode anhäuft.

Die Zersetzung der organischen Säuren kann dabei immer als sekundäre Reaktion angesehen werden. Man kann annehmen, sie werde durch den Sauerstoff hervorgerufen, der sich als Gas entwickelt haben würde, wenn keine oxydierbare Substanz zugegen gewesen wäre. Die Produkte dieser Zersetzung lassen sich daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus folgenden Betrachtungen voraussehen.

Der am positiven Pole verwendbar werdende Sauerstoff muss dem Wasserstoff äquivalent sein, der am negativen Pole in Freiheit gesetzt wird; er muss also auch äquivalent sein der Menge Metall, die im organischen Salze enthalten ist; und er wird mithin direkt durch die Basicität der Säure angezeigt. Da ferner ein Molekül Wasser die zur Oxydation von zwei Aequivalenten Metall nötige Menge Sauerstoff liefern kann, so sieht man leicht, dass bei zweibasischen Säuren die Reaktion zwischen einem Molekül Wasser stattfinden kann; dass bei einbasischen Säuren dagegen zwei Moleküle des organischen Salzes mit einem Molekül Wasser in Wirkung treten müssen u. s. w.

Die Basicität einer Säure wird nun ausserdem ausgedrückt durch die Anzahl derjenigen Sauerstoffatome, die direkt und vollständig an Kohlenstoff gebunden, nach der Ausdrucksweise der Typentheorie im Radikal enthalten sind. Man hat also in der Anzahl der so gebundenen Sauerstoffatome, oder, wenn man will, in der Anzahl der Carbonyl-

---

[1]) Clarland, Journ. pr. Chem. N. F. 7, p. 142.
[2]) Moore, Ber. deutsch chem. Ges. 4, p. 519.
[3]) A. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 79 (1864).

radikale einen zweiten Massstab für den Grad der Oxydation. Man weiss ferner, dass der durch zwei seiner Verwandtschaftseinheiten an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff (Radikal Carbonyl) sich bei vielen Reaktionen von der organischen Gruppe loslöst, dass er bei Oxydation z. B. als Kohlensäure austritt. Man kann daher mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit erwarten, dass er auch bei elektrolytischer Oxydation als Kohlensäure abgeschieden wird, indem er den zur völligen Oxydation nötigen Sauerstoff der organischen Gruppe selbst entzieht.

Man sieht aus diesen Betrachtungen, dass aus der Basicität allein die folgenden Werte abgeleitet werden können:

1. Die Anzahl der Moleküle des organischen Salzes, die auf ein Molekül Wasser in Wirkung treten.
2. Die Menge der durch die Zersetzung entstehenden Kohlensäure.
3. Die Menge des am negativen Pole frei werdenden Wasserstoffs.

Daraus lässt sich dann die wahrscheinliche Zusammensetzung des Hauptproduktes herleiten.

Man könnte diese Betrachtung durch die folgende allgemeine Formel ausdrücken, in welcher n die Basicität der Säure bezeichnet:

$$C_{m+n}H_oM_nO_{p-r} + \frac{n}{2}H_2O = C_mH_oO_{p-r} + nCO_2 + \frac{n}{2}M_2O + \frac{n}{2}H_2.$$

Diese Formel ist direkt anwendbar, wenn die Säure zweibasisch (oder überhaupt paar-basisch) ist; alle Glieder müssen mit 2 multipliziert werden, wenn die Säure ein- (oder überhaupt unpaar-) basisch ist. Man hat dann:

$$2C_{m+n}H_oM_nO_{p-r} + nH_2O = 2C_mH_oO_{p-r} + 2nCO_2 + nM_2O + nH_2.$$

Ich lege diesen Formeln nicht mehr Wert bei als sie verdienen, und ich will für den Augenblick nur darauf aufmerksam machen, dass sie direkt andeuten, dass alle Säuren, deren Basicität ebenso gross ist, wie ihre Atomigkeit, bei Zersetzung durch den galvanischen Strom Kohlenwasserstoffe erzeugen müssen.

Man könnte die Produkte der Zersetzung solcher organischen Säuren durch den Strom auch direkt aus den rationellen Formeln ableiten z. B.

zweiatomig-zweibasische Säuren	einatomig-einbasische Säuren
$\dfrac{(C_nH_{2n})''}{\dfrac{(CO)_2.O_2}{M_2}}$	$\dfrac{(C_nH_{2n}-1)' \quad (C_nH_{2n}-1)'}{\dfrac{CO.O \qquad CO.O}{M \qquad\quad M}}$

Es ist einleuchtend, dass diese Formeln nur dann die Zusammensetzung ausdrücken, wenn die Elektrolyse in voller Reinheit verläuft. Man sieht aber leicht ein, dass die Reaktion durch die mannigfachsten Umstände gestört, oder gewissermassen getrübt werden kann. Es ist zunächst denkbar, dass die Oxydation ganz aufhört, obgleich der Strom die Flüssigkeit durchstreicht. Es findet dies dann statt, wenn die Lösung allzu verdünnt ist und für zweibasische Säuren auch dann, wenn die Lösung am positiven Pole stark sauer geworden ist. Es ist weiter möglich, dass die Oxydation auf halbem Wege einhält, oder mit anderen Worten, dass der Rest des organischen Salzes sich nicht in die kleinst möglichen Gruppen spaltet, sondern dass Produkte einer weniger weit *gehenden* Zerstörung gebildet werden, die der angewandten Substanz

noch näher stehen. Es kann endlich vorkommen, dass das nach den oben mitgeteilten Gleichungen entstehende Produkt sehr leicht zersetzbar oder oxydierbar ist; man kann dann die Bildung sekundärer Zersetzungsprodukte erwarten.

Was schliesslich den am negativen Pole in Freiheit gesetzten Wasserstoff angeht, so kann derselbe sich entweder als Gas entwickeln, oder er kann chemisch auf die angewandte Substanz einwirken; der letztere Fall wird dann eintreten, wenn die organische Säure die Eigenschaft besitzt, sich additionell mit Wasserstoff verbinden zu können, oder wenn sie, wie die meisten Nitrokörper und einige andere Substanzen, durch nascierenden Wasserstoff reduziert werden kann.[*]

Die Prüfung dieser theoretischen Ansichten geschah durch Elektrolyse folgender Säuren:

Bernsteinsäure sollte nach folgender Gleichung zerfallen:

$$C^4H^4Na^2O^4 + H^2O = C^2H^4 + 2CO^2 + Na^2O + H^2.$$

Bei Anwendung einer porösen Thonzelle lieferte eine konzentrierte wässerige Lösung von bernsteinsaurem Natrium unter Einwirkung des Stromes an der Kathode Wasserstoff und an der Anode ein Gemenge von Kohlendioxyd und Aethylen. Die Menge des letzteren nahm indessen rasch ab, während gleichzeitig Sauerstoff auftrat. Als nach Beseitigung der porösen Zelle beide Elektroden ins Gefäss gebracht wurden, konnten nach dem Waschen des entwickelten Gemenges mittelst Kalilauge und Hindurchgleiten durch Brom im Laufe von drei Tagen 30 g reines Aethylenbromid erhalten werden.

Fumarsäure musste theoretisch am positiven Pole Acetylen, am negativen Bernsteinsäure liefern:

$$C^4H^2Na^2O^4 + H^2O = C^2H^2 + 2CO^2 + Na^2O + H^2$$

$$\underset{\text{Fumarsaur. Natr.}}{C^4H^2Na^2O^4} + H^2 = \underset{\text{Bernsteins. Natr.}}{C^4H^4Na^2O^4}.$$

Unter Anwendung einer Thonzelle wurde an der Anode zu Anfang fast reines Acetylen erhalten, doch trat, sobald die Flüssigkeit sauer wurde, ein Gemenge von Acetylen und Sauerstoff auf. Nach Fortlassung der Thonzelle wurde wieder an der Anode Acetylen, an der Kathode Bernsteinsäure erhalten.

Maleïnsäure verhält sich wie die isomere Fumarsäure; sie giebt Acetylen und Bernsteinsäure, neben einer sehr geringen Menge Fumarsäure.

Brommaleïnsäure soll sich nach der Theorie im Sinne folgender Gleichung zersetzen:

$$\underset{\text{Brommaleïnsaur. Natr.}}{C^4HBrNa^2O^4} + H^2O = \underset{\text{Bromacetylen}}{C^2HBr} + 2CO^2 + Na^2O + H^2.$$

Das Bromacetylen liess sich indessen bei der Ausführung der Elektrolyse nicht fassen; es entwickelte sich auch statt Kohlendioxyd an der Anode wesentlich Kohlenoxyd, so dass die thatsächliche Reaktion sich durch folgende Gleichung ausdrücken lässt:

$$C^4HBrNa^2O^4 + H^2O = HBr + 4CO + Na^2O + H^2.$$

Kolbe, Kekulé u. a. haben dann die Beobachtung gemacht, dass bei der Elektrolyse halogen-substituierter organischer Säuren die an

[illegible] stets vollständig oxydiert wird. Dies [illegible] dadurch, dass der an der Kathode sich ent- [illegible] von dem gleichfalls frei werdenden Halogen zu [illegible] dieser Zersetzungen durch den Strom [illegible] Halogen oxydierend wirkt. Um nun den [illegible] Quecksilberoxyd, welches er [illegible] schichtete. Letzteres war [illegible] der einen Hälfte des durch [illegible] dessen anderer Hälfte [illegible] auch wirk- [illegible]

kaliummalonat, dessen Anion die Gruppe ($C^2H^5.OOC.CH^2.COO$) ist, Bernsteinsäurediäthylester nach der Gleichung

$$2(C^2H^5.OOC.CH^2.COO) = C^2H^5O.CO.CH^2.CH^2.CO.OC^2H^5 + CO^2.$$

Aus dem Aethylkaliumsalze der Bernsteinsäure entsteht in analoger Weise Adipinsäurediäthylester

$$C^2H^5.O.CO.CH^2.CH^2.CH^2.COOC^2H^5;$$

in derselben Weise lieferte Aethylkaliumglutarat die Korksäure; ferner wurde auf demselben Wege die Sebacinsäure, die n-Dodekandikarbonsäure und eine Reihe Alkylbernsteinsäuren elektrolytisch aufgebaut.

Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass ungesättigte Säuren bei der Elektrolyse ihrer Aethylkaliumsalze keine synthetischen Produkte geben, und dass die aromatischen Säuren sich ähnlich verhalten, indem sie an der Anode fast vollständig oxydiert werden.

Das Aethylkaliumsalz der Weinsäure, sowie der Dibrombernsteinsäure und der Oxalsäure wird an der Anode tiefgreifend zersetzt.

Es scheint danach, dass die Methode der Elektrosynthese nur auf die Dicarbonsäuren der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe anwendbar ist.

Miller, Hofer, Moog und Fraas unterwarfen 1894 eine ganze Reihe substituierter organischer Säuren der Elektrolyse [1]). Sie fanden, dass unter Einwirkung des Stromes der elektrolytische Rest der Hydroxysäuren auch bei hoher Konzentration der Oxydation anheimfällt. Die α-Oxysäuren liefern hierbei Aldehyde oder Ketone; die oxydierende Wirkung variiert je nach der Konzentration der Lösung; der elektrolytische Rest der Glykolsäure — $COO.CH^2OH$ — wird in konzentrierter Lösung zu Kohlendioxyd und Formaldehyd, in verdünnter zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd oxydiert. Wenn der positive Elektrolyt neutral oder alkalisch wird, entsteht Aldol und Crotonaldehyd.

Bei Dioxysäuren schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl vor.

So ergab die Elektrolyse von Glykolsäure: Formaldehyd, Ameisensäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; die gewöhnliche Milchsäure lieferte Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetaldehyd, Ameisensäure bezw. Aldol und Crotonaldehyd und die Fleischmilchsäure ergab neben den beiden Gasen Acetaldehyd; aus α-Oxybuttersäure wurde Kohlendioxyd, Propionaldehyd und Ameisensäure; aus α-Oxyisobuttersäure Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Aceton; Weinsäure wurde fast ganz zu Kohlenoxyd und Kohlendioxyd verbrannt und nur wenig Formaldehyd und Ameisensäure entstanden nebenher.

In derselben Weise wurde der gleiche Reaktionsverlauf noch festgestellt bei der Hydrakrylsäure, der β-Oxybuttersäure, der Phenyl-β-Milchsäure, der Methylglykolsäure, der Glycerinsäure, der Phenylglycerinsäure, der Traubensäure und der Aethylweinsäure.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 461.

Mulliken [1]) unterwarf 1893 solche organische Körper der Elektrolyse, welche saure Eigenschaften besitzen, ohne Carboxylgruppen zu enthalten. Die unter starker Kühlung ausgeführten Reaktionen lieferten meist dieselben Körper in geringerer Ausbeute, die bei der Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindungen entstehen; in einzelnen Fällen gab die Elektrolyse Anlass zur Bildung von Körpern, die durch Jod nicht erhalten werden konnten. Aus Natriumdiäthylmalonsäureester entstand Aethantetracarbonsäureäthylester, $\begin{array}{l} CH.(COOC^2H^5)^2 \\ | \\ CH.(COOC^2H^5)^2 \end{array}$; aus der Natriumverbindung von Methantricarbonsäuremethyläthylester wurde Aethanhexacarbonsäureäthylester, $\begin{array}{l} C.(COOC^2H^5)^3 \\ | \\ C.(COOC^2H^5)^3 \end{array}$, erhalten. Aus Acetylaceton entstand Tetracetyläthan, $(C^2H^3O)^2CH.CH(C^2H^3O)^2$, bei der Elektrolyse von Acetessigester wurde Diacetylbernsteinsäureester gewonnen.

Endlich ist von W. v. Miller und Hans Hofer neuestens eine Reihe von Fettsäuren auf elektrochemischem Wege hergestellt worden [2]).

Von Interesse ist die elektrolytische Gewinnung von Chloroform, Bromoform und Jodoform aus den entsprechenden Halogenverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden bei Gegenwart von Alkohol, Aldehyd und Aceton [3]), sowie die sich daran schliessende von Chloral und Halogenphenolen, die bisher zur elektrolytischen Darstellung einiger derartiger Substanzen für therapeutische Zwecke, wie z. B. Aristol, geführt haben.

Ein zweifellos grosses Feld für seine Wirksamkeit findet der galvanische Strom in der Farbenchemie. Die ersten diesbezüglichen Versuche scheinen nicht früher als im Jahre 1862 bekannt geworden zu sein; da findet sich [4]) eine Notiz von H. Letheby folgenden Inhaltes: Wenn man eine Lösung von Anilinsulfat zwischen Platinblechen so der Stromwirkung aussetzt, dass die Kathode in verdünnter Schwefelsäure in einer Thonzelle sich befindet, so schlägt sich auf der Anode ein schmutzig bläulich-grünes Pigment in dicker Schicht nieder, das in Wasser, Alkohol und Aether nicht löslich ist und in Ammoniak, ohne sich zu lösen, eine schön blaue Farbe annimmt; konzentrierte Schwefelsäure löst es zu einer, je nach der Konzentration, blauen, grünen oder violetten Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Wasser ein schmutzig smaragdgrünes Pulver fallen lässt, welches durch konzentrierte Schwefelsäure blau oder purpurn, durch Ammoniak blau wird. Das blaue Pigment wird durch reduzierende Agenzien teilweise entfärbt und darauf an der Luft grün. Das trockene Pigment entwickelt beim Erhitzen Wasser und Schwefeldioxyd.

Letheby empfahl die Bildung dieses Farbstoffs als Reaktion auf Anilin, welches auf diese Weise in kleinsten Mengen nachgewiesen werden könne.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **15**, p. 523. — Chem. Centralbl. 1893, **2**, p. 563.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, **28**, p. 2427.
[3]) D.R.P. Nr. 29771.
[4]) Journ. of the Chem. Soc. **15**, p. 161.

Diese Beobachtung Lethebys war wohl ganz in Vergessenheit geraten; denn erst seit 1875 hört man wieder von ähnlichen Versuchen.

Göppelsroeder elektrolysierte Lösungen von Anilin und Toluidinen, ihrer Homologen und Mischungen derselben, des Naphtylamins, Methylanilins, Diphenylamins, Methyldiphenylamins, des Phenols und der Phenylate; er stellte das Anilinschwarz elektrolytisch her; führte Indigotin in Indigweiss; Anthrachinon in Monoxyanthrachinon, Alizarin und Purpurin über und letzteres wieder in Anthrachinon zurück — kurz, er vollführte eine ganze Anzahl Farbstoffsynthesen mittelst des elektrischen Stromes.

Im weiteren Verlaufe seiner Arbeiten — seit 1881 — liess Göppelsroeder den Strom auf die mit Lösungen der Elektrolyten getränkten, rohen, gebleichten oder gefärbten vegetabilischen oder animalischen Textilfasern, auf damit getränkte Baumwoll-, Leinen-, Woll-, Seiden- und gemischten Zeuge oder auch auf Papier, Pergamentpapier und andere kapillare Medien einwirken und verwertete so die Elektrolyse zum Bleichen und Färben.

Es haben diese Methoden denn auch zu anderen künstlichen Farbstoffen, wie Methylenblau, und zur Darstellung von natürlichen Farbstoffen sowie von für die Farbentechnik wichtigen Roh- bezw. Zwischenprodukten durch Elbs, Häussermann, Gatterman, Koppert u. a. geführt. Eine besondere technische Bedeutung hat dabei die elektrolytische Reduktion aromatischer Nitrokohlenwasserstoffe, Nitrosäuren etc., die wider Erwarten Amidophenolderivate lieferten, erlangt. An anderer Stelle wird darauf näher einzugehen sein.

In mehrfacher Hinsicht interessant sind Versuche von Drechsel aus dem Jahre 1884 über die Elektrolyse von Phenol. Er löste dasselbe in einer konzentrierten Lösung von Magnesiumbicarbonat und Magnesiumsulfat, und setzte diese Lösung der Einwirkung von Wechselströmen aus; er gewann dadurch eine grosse Reihe von Produkten, wie Brenzkatechin, Hydrochinon, Phenolätherschwefelsäure, Ameisensäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. a. — kurz, er erzielte eine Spaltung, ähnlich wie sie sich im Organismus vollzieht [1]).

Einen ähnlichen Fall, in welchem der elektrische Strom eine Umwandlung herbeiführte, wie sie der Organismus vollzieht, beschreibt G. A. Smirnow; ihm gelang es, Eiweisskörper, welche durch Impfung mit Diphtheriebakterien in das Diphtherietoxin umgewandelt waren, sowohl in Serum wie in Bouillon durch elektrische Einwirkung in das Diphtherieantitoxin überzuführen [2]).

Auch für das Gebiet der Alkaloide liegen einige interessante historische Daten vor. Lassaigne und Feneuille unterwarfen zuerst die Salze des Delphinins in wässeriger Lösung der Elektrolyse und beobachteten, dass das Alkaloid sich an der negativen Elektrode abschied.

Lassaigne erregte mit der elektrolytischen Abscheidung von Morphium aus Opium grosses Aufsehen; er verteilte Opium fein in Wasser und sandte den Strom hindurch; sogleich sammelten sich zahlreiche Flocken, die sich zu kleinen Haufen zusammenballten und am negativen Pole ablagerten; nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol

[1]) Drechsel, Journ. pr. Chem. 29, p. 229 und 38, p. 65.

[2]) Smirnow, Berl. klin. Wochenschr. 1894, 30, p. 683; cf. Klemperer, das. 1894, 32, p. 742.

erwiesen sich die Flocken in schönen Krystallen als Morphin, während die gleichzeitig am positiven Pole angesammelte Säure alle Eigenschaften der Meconsäure besass. Diese Versuche waren deshalb von Wichtigkeit, weil sie bewiesen, dass das Morphin im Opium als solches enthalten ist und nicht etwa erst durch die Einwirkung von Alkalilauge gebildet wird.

Die elektrolytische Methode wurde dann 1833 von Pelletier und Couerbe[1]) bei der Analyse der Kokkelskörner verwendet, um die Natur des Pikrotoxins zu bestimmen.

Bourgoin[2]) liess endlich den elektrischen Strom auf neutrale und saure Sulfate von Atropin, Strychnin, Brucin, Codeïn und Chinin einwirken und beobachtete dabei, dass die Anodenflüssigkeit dieselbe Färbung annimmt, wie sie für das betreffende Alkaloid mit Salpetersäure charakteristisch ist; dass an der Anode neben Sauerstoff stets Kohlenoxyd entweicht und verschiedene Zersetzungsprodukte — z. B. bei saurem Atropinsulfat Benzaldehyd — entstehen; diese Wirkung äussert sich um so energischer, je saurer die Lösungen sind. Es ist wohl anzunehmen, dass in der Folge diese Andeutungen weiter verfolgt werden, und der galvanische Strom zur Zersetzung von Alkaloiden in einfachere Verbindungen zwecks Konstitutionsaufklärung wird benutzt werden.

Auch die Elektrochemie des Pyridins und Chinolins zeigt vielversprechende Anfänge. Beide Basen und ihre Homologen lassen sich nach Felix B. Ahrens elektrolytisch reduzieren, wodurch Piperidinbasen, Di- und Tetrahydrochinoline entstehen. Von besonderem Interesse ist die Elektrolyse von Nitrosopiperidinbasen, die nach demselben Autor an der Anode zu schön krystallisierten Verbindungen der Zusammensetzung von Dipiperidylen, an der Kathode zu Piperylhydrazinen und Piperidinbasen führt.

Nitrochinoline werden bei der elektrolytischen Reduktion zu Amidooxychinolinen. (D.R.P. Nr. 80978.)

Noch auf manchem anderen Felde finden wir heute den elektrischen Strom thätig: so bei der Bleicherei von vegetabilischen Fasern, Papiermasse etc., bei der Reinigung von Abwässern, in der Gerberei, in den Gärungsindustrien zur Reinigung und Entfuselung von Alkohol; bei der Kellerbehandlung der Weine, wobei junge Weine den Charakter älterer annehmen und schnell trinkbar werden[3]) sollen; zur Reinigung von Rübenzuckersäften, beim Rösten von Flachs, Imprägnieren von Holz, Bereitung von Butter und Fetten etc.

Die Aufgaben, welche dem elektrischen Strome in der Chemie gestellt sind, sind sehr gross und vielseitig; freilich, um sie zu lösen, gilt es noch die Ueberwindung mancher ernsten Schwierigkeit; aber ein schönes Feld zur freien Entfaltung der Kräfte und zur erfolgreichen Beackerung ist vorhanden und die Berechtigung zu der Hoffnung ist gegeben, dass an den an Erfolgen auf dem Gebiete der Elektrochemie reichen Anfang des Jahrhunderts sich ein noch schöneres, würdiges Ende schliessen wird.

[1]) Ann. chim. phys. 2, p. 54, 186.
[2]) Bull. Soc. chim. Paris 2, p. 12, 433.
[3]) Vergnette-Lamotte u. Scoutetten, Compt. rend. 1870, 69, p. 112 und 70, 169. — Deutsche Ind.-Ztg. 1870, p. 398. — D.R.P. Nr. 58157 und 58[illegible].

Analyse.

Geschichtliches.

Bald nach Entdeckung der chemischen Wirkungen des galvanischen Stromes spricht 1801 Cruikshank[1]) die Vermutung aus, dass sich der Galvanismus mit Erfolg zur Analyse von Mineralien werde verwenden lassen. Er hatte bei der Einwirkung des Stromes auf Auflösungen von Metallen[2]) in Säuren und in Alkalien die Abscheidung der Metalle am negativen Pole und ihre Auflösung am positiven beobachtet; bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Kupferauflösung z. B. sah er, wie die Flüssigkeit um die negative Elektrode bald blässer wurde, während sich Kupfer ausschied. „Ungefähr nach einer Stunde war die ganze Flüssigkeit so farblos wie destilliertes Wasser; so gänzlich war das Metall aus ihr niedergeschlagen. Das gefällte Kupfer war das reinste, das ich je gesehen habe.“ — „Aus diesen Versuchen scheint zu erhellen, dass sich der Galvanismus mit Erfolg zur Analyse der Mineralien werde anwenden lassen, besonders zur Scheidung des Bleies, Kupfers und Silbers aus ihren verschiedenen Auflösungen; auch, wie ich aus unmittelbaren Versuchen schliesse, um kleine Mengen eines Metalles zu entdecken.“

Diese Anregung Cruikshanks fand indessen nicht die verdiente Würdigung, denn spärlich genug blieben die Versuche, den elektrischen Strom in der analytischen Chemie zur Anwendung zu bringen, obgleich auch Davy dafür eintrat[3]).

Becquerel[4]) benutzte den Strom zum Nachweise von Salpetersalzsäure in Salzgemischen, indem das in Freiheit gesetzte Säuregemisch eine Auflösung der Goldelektrode bewirken sollte.

Fischer[5]) empfahl 1812 seine Anwendung zur Auffindung sehr kleiner Mengen Arsen.

Cozzi[6]) schlug 1840 vor, sich einer einfachen galvanischen Kette aus einem Gold- und einem Zinkblatte zu bedienen, um in tierischen

---

[1]) Nicholsons Journ. of nat. philos. 1801, 4, p. 254 ff.
[2]) Gilb. Ann. 4, p. 364 und 7, p. 103.
[3]) Gilb. Ann. 28, p. 194.
[4]) Mém. de l'Acad. 10, p. 284.
[5]) Gilb. Ann. 42, p. 92.
[6]) Arch. delle science med. fis. 50, Sem. II, p. 208.

Flüssigkeiten einen Metallgehalt nachzuweisen: er hatte sich überzeugt, dass noch bei sehr bedeutenden Verdünnungen ein Gehalt der Molken an salpetersaurem Kupfer, essigsaurem Blei, salpetersaurem Antimon, Wismut- und Silbernitrat eine hinreichende Abscheidung des Metalles auf dem Goldblatte bedingte, um nicht allein nach dem Ansehen beurteilt, sondern auch durch Anwendung von Reagenzien näher charakterisiert werden zu können: ebenfalls konnte Gold nachgewiesen werden, wenn man statt des Goldblattes ein Platinblech verwandte.

Gaultier de Claubry[1]) empfiehlt ebenfalls die Anwendung des galvanischen Stromes zur Auffindung giftiger Metalle in Gemengen, welche organische Substanzen enthalten; namentlich will er auch Arsen auf diesem Wege entdecken; dazu wird die zu untersuchende Substanz mit Salzsäure und Kaliumchlorat und darauf in der Kälte mit Schwefelwasserstoff behandelt; ohne zu filtrieren, wird die ganze Masse in die Zelle gebracht, nachdem man die schon in der Zelle befindliche verdünnte Schwefelsäure 3/4 Stunde lang elektrolysiert und das entweichende Gas geglüht hat, um sich von der Güte der Säure zu überzeugen.

Der Zersetzungsapparat bestand aus einem U-Rohre, dessen eine Oeffnung durch einen Kork verschlossen war, in den der negative Platinpol, ein Gasentbindungsrohr und ein Trichterrohr eingesetzt wurden; der Röhre andere Oeffnung blieb geöffnet. Bei der Elektrolyse entwickelte sich am negativen Pole eventuell Arsenwasserstoff, der abgeleitet und in gewöhnlicher Weise durch Erhitzen des Gasentbindungsrohres in den Arsenspiegel überführt wurde.

Im Zellenrückstande konnten dann alle übrigen Metalle nachgewiesen werden.

Aehnliche Vorschläge machten Bloxam[2]) und später Nicklès[3]), welcher auch eine Methode zur Auffindung von Silber, Kupfer, Blei, Wismut und Antimon beschreibt.

Weyl[4]) benutzte die oxydierende Wirkung des Stromes am positiven Pole zur Lösung des Roheisens in verdünnter Salzsäure behufs Bestimmung des Kohlenstoffs im Roheisen. Die aus dem gelösten Eisen abgeschiedene Kohle verbrannte er, weil sie stets eisenhaltig ist, und bestimmte so das Kohlendioxyd[5]).

Die oxydierende Wirkung des galvanischen Stromes am positiven Pole ist dann weiter zum Nachweise geringer Mengen von Mangan und Blei durch ihre Abscheidung als Superoxyde[6]) benutzt worden.

In allen diesen Fällen handelte es sich um den Nachweis gewisser Elemente, also um eine Anwendung des elektrischen Stromes auf die qualitative Analyse, während quantitative Trennungen und Bestimmungen von Metallen sich erst viel später vorfinden. Das ist um so auffälliger, als die Prinzipien der quantitativen Analyse durch Elektrolyse sich schon 1856

---

[1]) Journ. Pharm. Chim. III, **17**, p. 125.

[2]) Chem. Soc. Quart. Journ. **13**, p. 12 u. 338; s. a. Smee, Elektrometallurgie, deutsch nach der 3. engl. Orig.-Ausg. Leipzig 1851.

[3]) Kopp u. Will, Jahresber. f. 1862, p. 610.

[4]) Polyt. Journ. **163**, p. 120.

[5]) Cf. Rinmann, Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl. — Zeitschr. analyt. Chem. **3**, p. 336.

[6]) Becquerel, Ann. Chim. Phys. 1830, **43**, p. 380.

n folgenden Sätzen von Magnus klar ausgesprochen finden[1]: es giebt für jeden zusammengesetzten Elektrolyten eine Intensitätsgrenze, bei welcher nur der eine seiner Bestandteile zersetzt wird. Bei Anwendung von Strömen, deren Intensität geringer ist, als die Grenze, geht die ganze Menge der Elektricität nur an die Substanz über, auf welche sich dieselbe bezieht; diese Substanz wird allein zersetzt. Es hängt daher die Ausscheidung einer Substanz durch den Strom aus einem Elektrolyten, in welchem mehrere ausscheidbare Substanzen vorhanden sind, vor allem ab von der Stromdichte; ferner von dem Verhältnisse, in dem die verschiedenen Substanzen in der Flüssigkeit sich vorfinden; ferner von der Beschaffenheit der Elektroden; der grösseren oder geringeren Leichtigkeit, mit welcher die eine oder die andere Substanz innerhalb der Flüssigkeit von Schicht zu Schicht fortgeführt werden kann, sowie von den Hindernissen, welche durch poröse Scheidewände oder dergleichen dieser Fortführung entgegenstehen.

Wolcott Gibbs[2]) teilt seine Erfahrungen über die Anwendung der elektrolytischen Ausfällung von Kupfer und Nickel in der Analyse mit, und Luckow[3]) analysiert seit 1860 fast alle Kupferverbindungen, sowie das Handelskupfer auf elektrolytischem Wege; er beschreibt auch die Bestimmungen von Silber und Wismut in Form von Metallen, sowie des Bleies und Mangans als Superoxyde, und erwähnt auch eine Methode zur Abscheidung von Zink, Nickel und Kobalt.

Erwähnenswert ist die Form des Apparates, in welchem Luckow[3]) die elektrolytische Analyse ausführt; derselbe bestand im wesentlichen aus einer auf einem Metallringe ruhenden Platinschale von etwa 50 ccm Fassung und einer runden Scheibe von Platin von etwa dem halben Durchmesser der Platinschale, welche an einem ziemlich dicken Platindrahte ohne Lötung in ihrer Mitte befestigt war. Die Scheibe wurde mit dem Kupfer-, die Schale mit dem Zinkpole einer Meidinger-Batterie von 4 Elementen verbunden.

Die Analyse durch Elektrolyse ist dann von verschiedener Seite weiter ausgebaut worden[4]), wobei sich namentlich die Veränderung der Spannung zur Trennung von Metallen fruchtbringend erwies, doch erst in neuester Zeit systematisch bearbeitet. Die älteren Arbeiten geben wohl Fingerzeige, wie die eine oder andere Abscheidung am geeignetsten vorzunehmen ist, doch gestatten sie in der Regel nicht, die Analyse mit Sicherheit exakt durchzuführen, weil sie meist — wenn überhaupt — die elektrischen Grössen in variabeln Formen wie Zahl und Gattung von Elementen oder Kubikcentimetern Knallgas oder dergleichen anführen, während die genaue Kenntnis derselben unbedingt zum Gelingen der Analyse erforderlich ist. Es werden daher in diesem Kapitel nur solche Methoden besprochen werden, welche völlig exakt und bewährt sind, alle zweifelhaften aber werden fortgelassen werden.

---

[1]) Ber. d. Kgl. Akad. Wissensch. Berlin 1856, p. 158. — Pogg. Ann. Phys. Chem. **102**, p. 1—54.

[2]) Zeitschr. analyt. Chem. **3**, p. 334.

[3]) Dingl. Polyt. Journ. 1865, **177**, p. 231 und **178**, p. 42.

[4]) S. v. Miller u. Kiliani, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chem. München. Ackermann. 3. Aufl. 1891. — Kiliani, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1883 ff. — Le Blanc, Zeitschrift für phys. Chemie 1889, p. 299. — Freudenberg, daselbst 1891, p. 97.

Ausführung der Analyse.

Ueber die zur Ausführung der elektrolytischen Analyse erforderlichen Apparate zur Stromlieferung, Messung, Widerstandseinschaltung, über Leitungsdrähte etc. ist im ersten Teile dieses Buches alles Erforderliche besprochen. Hier anzuführen sind einige spezielle Einrichtungen, Stative und Elektroden.

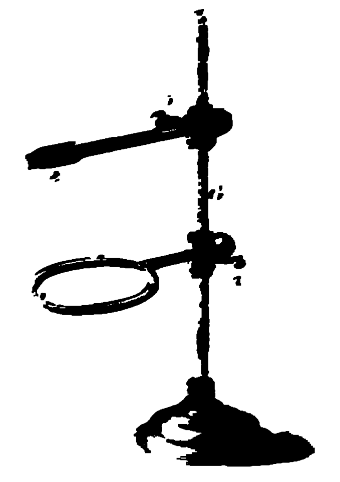


Fig. 135. Stativ für elektrolytische Analysen.

Ein geeignetes Stativ zeigt die Fig. 135. In einem eisernen Dreifusse ist ein starker Glasstab eingekittet, welcher einen Messingring mit drei kurzen Platinkontaktspitzen und einen Messingstab mit einer Klemme am vorderen Ende zur Aufnahme eines Platindrahtes leicht federnd trägt. Auf den Ring wird eine Platinschale gesetzt, welche als Kathode dient. Dieselbe ist ca. 35 bis 37 g schwer, hat einen Durchmesser von 9 cm, eine Tiefe von 4,2 cm und fasst ca. 225 ccm (Fig. 136). Für die meisten Metalle ist eine glatt polierte Schale anzuwenden, während für Superoxyde [1] und einzelne Metalle wie Quecksilber [2] auf der Innenseite mittelst des Sandstrahlgebläses mattierte Schalen [3] vorteilhaft sind.

Als Anode verwendet Classen ein mässig dickes, durchlochtes Scheibchen von etwa 4,5 cm Durchmesser, welches an einem ziemlich starken Platindraht federnd befestigt ist. Die folgenden Fig. 137 bis 140 zeigen verschiedene Elektrodenformen.

Die Fig. 141 bis 143 geben die Elektrodenformen wieder, welche die Mansfelder Oberberg- und Hüttendirektion in Vorschlag gebracht hat. Den Platinkonus [illegible] verwendet man als Kathode, [illegible] wenn geringe, den Platinkegel, wenn grössere Mengen von Metall niedergeschlagen werden sollen. Die Anordnung der Elektroden geht ohne weiteres aus den Abbildungen hervor.



Fig. 136. Platinschale für elektrolytische Analyse.

Als Beispiel für die Einrichtung elektrolytisch-analytischer Laboratorien zeigt Fig. 144 eine Anlage für elektrolytische Zwecke im Centrallaboratorium der Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen [4]. Als Stromquelle dienen:

a) ein Nebenschlussdynamo bis zu 60 Amp. und 12 Volt;

[1] Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 27, p. 163.
[2] Classen, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 287.
[3] Hergestellt in der Platinschmelze von G. Siebert in Hanau.
[4] H. Nissenson, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 530.

b) zwei Batterien, bestehend aus je drei hintereinander geschalteten Sekundärelementen mit 25,2 Amp. maximaler Entladestromstärke und einer Kapacität von 252 Ampèrestunden. Man war zu Batterien mit drei Elementen von solchen mit zwei Elementen übergegangen, um auch Analysen, die eine höhere Spannung erforderten, so Nickel-, Kobalt-, Eisenbestimmungen, ausführen zu können.

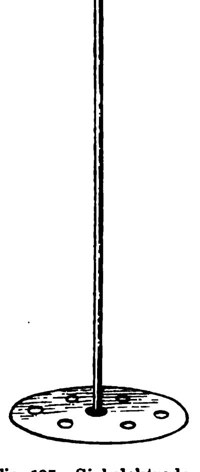


Fig. 137. Siebelektrode.

So stehen von drei getrennten Betriebsapparaten stets zwei betriebsfertig zur Verfügung, woraus sich eine Reihe von Kombinationen ergiebt, deren wesentlichste folgende sind:

I. der Maschinenstrom wird direkt benutzt (zu grösseren Versuchen);

II. während die Maschine die eine Batterie, z. B. II, mit vollem Strome ladet, wird die früher gefüllte Batterie I entladen;

III. der Maschinenstrom wird teils unmittelbar in die Bäder, teils zum Laden der einen oder anderen Batterie in diese geleitet.

Die Anordnung der Schalt- und Messapparate geht aus dem Schaltungsschema Fig. 145 [1]) hervor: Der Strom gelangt von der Dynamomaschine D, deren Leistung durch den Nebenschlussregulator NR beeinflusst und deren Spannung an dem Voltmeter V_1 abgelesen wird, zur Schalttafel; hier wird derselbe nach Passieren des grossen Regulierwiderstandes RW_I und des Ampèremeters A_I entweder von den Klemmen a und b vermittelst flexibeln Kupferkabels unmittelbar den Versuchsbädern zugeführt — Kombination III_I — oder vermittelst des doppelpoligen Ladeumschalters LU in eine der beiden Batterien B_I oder

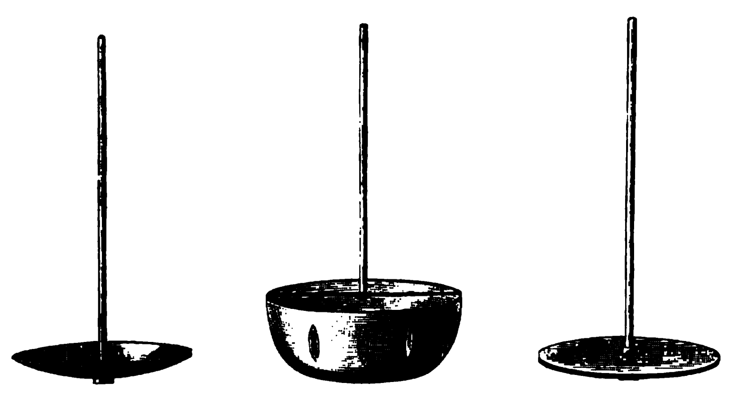
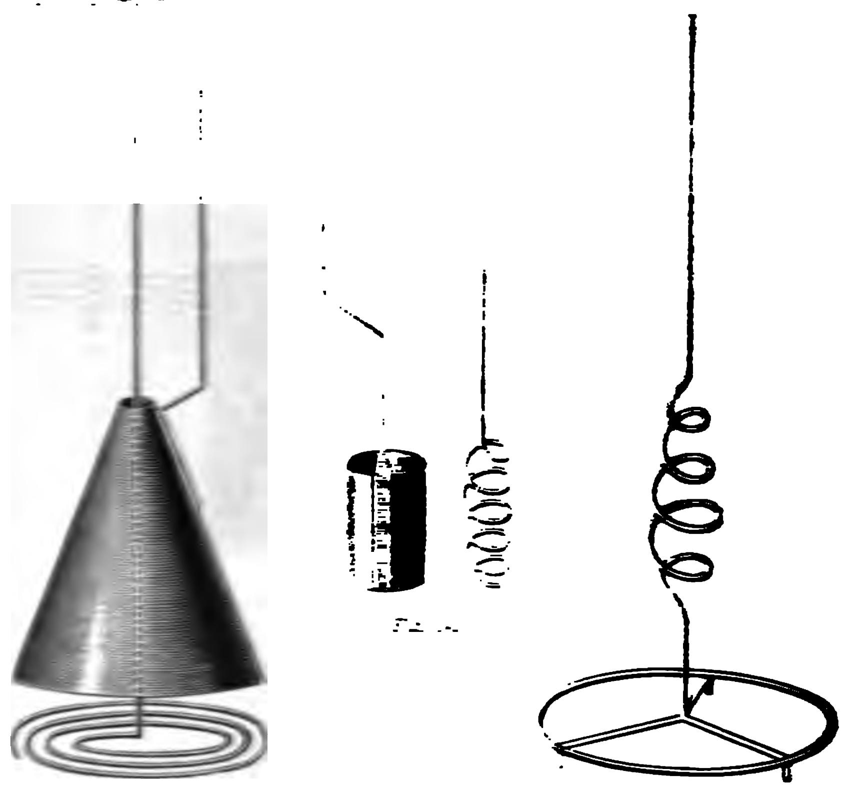


Fig. 138. Tellerelektrode. Fig. 139. Eimerelektrode. Fig. 140. Scheibenelektrode.

B_{II} geleitet, während die andere mittelst des Entladeumschalters EU ihren Strom durch den kleinen Regulierwiderstand RW_2 und das kleinere Ampèremeter A_2 in die Bäder entladet — Kombination III_2 auf der Zeichnung

[1]) Aus Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1, p. 530.

[illegible]



[illegible] ist [illegible] jeder [illegible] Ausschalter S, an welchem man [illegible] die Spannungen [illegible]

[illegible]
[illegible] Batterie [illegible]
[illegible] Batterie II
[illegible]

[illegible] zum Ausdrucke kommt. [illegible] geschaltet. Um Verwechs- [illegible] sämtliche Gebrauchs- [illegible] schwarz lackiert.

[illegible] zur Maschine gehörigen Wider- [illegible] unter Glas auf einer eichenen [illegible] angebracht und unter die[illegible] Dieser ist etagenförmig

konstruiert, um nach Beendigung von elektrolytischen Analysen, bei denen saure Flüssigkeiten angewandt wurden, die Niederschläge ohne Stromunterbrechung auswaschen zu können.

Damit die Accumulatorengase im Laboratorium keine Belästigung verursachen, sind die Batterien in einem Abzuge untergebracht.

Die Installation der vorstehend beschriebenen Anlage ist von der Firma Gebr. Raacke in Aachen ausgeführt worden.

Cassel[1][2]) beschreibt eine Einrichtung, welche es gestattet, Beleuchtungsströme zur elektrochemischen Analyse zu benutzen, und die im Laboratorium der Stockholmer Hochschule zur Zufriedenheit arbeitet.



Fig. 144. Einrichtung zur elektrischen Analyse.

Die Elektroden befestigt man in zwei voneinander isolierten Ständern (Fig. 147 und 148)[2]) mit ihren Spuren $b b_1$, in welche man die Drähte einführt; die Schrauben $c c_1$ halten sie in der gehörigen Lage. Die Ständer sind an der Wand in einer solchen Höhe über dem Tische angebracht, dass ein Dreifuss mit Lampe darunter Platz hat.

Fig. 149 zeigt schematisch die Kupplung, das Instrument, die Rheostate u. s. w.

Jede Abteilung hat einen Rheostat R mit dazu gehörigen Anschlüssen und zwei Ständern $d d_1$. In jedem Rheostaten befinden sich sieben Spiralen, welche alle durch die Kurbel v miteinander in Verbindung kommen. Die Kurbel kann auf sieben verschiedene Knöpfe gestellt werden, welche alle mit ihren entsprechenden Spiralen verbunden sind. Zwei Stifte verhindern die Kurbel, sich von allen Knöpfen

[1]) Teknisk Tidskrift 1894. — Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1895, Heft 1.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, p. 33.

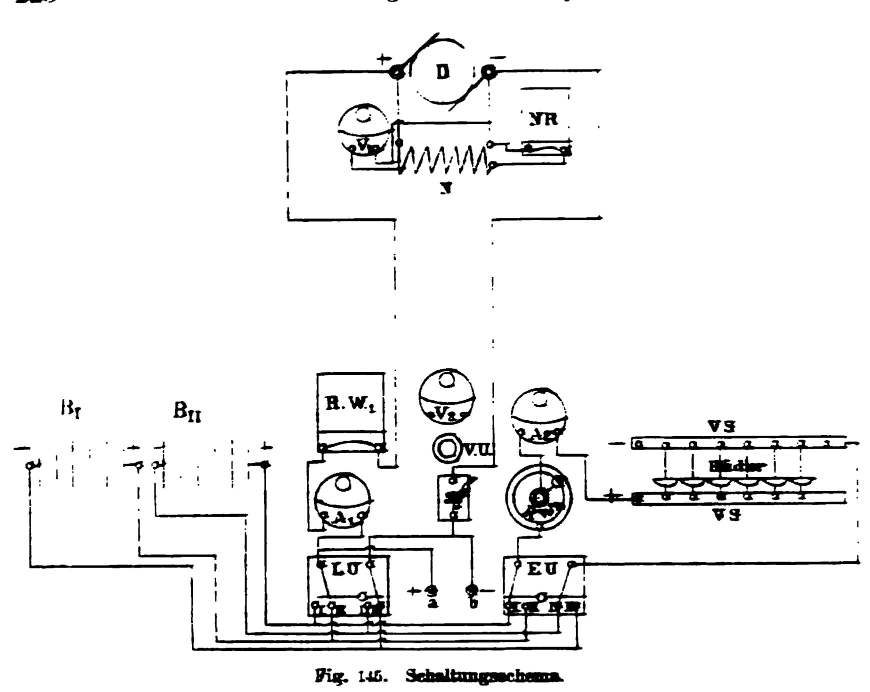


Fig. 145. Schaltungsschema.

zu entfernen, was bei den übrigen Abteilungen zu Unterbrechungen Veranlassung geben könnte. — Die sieben Spiralwiderstände sind 0,2.

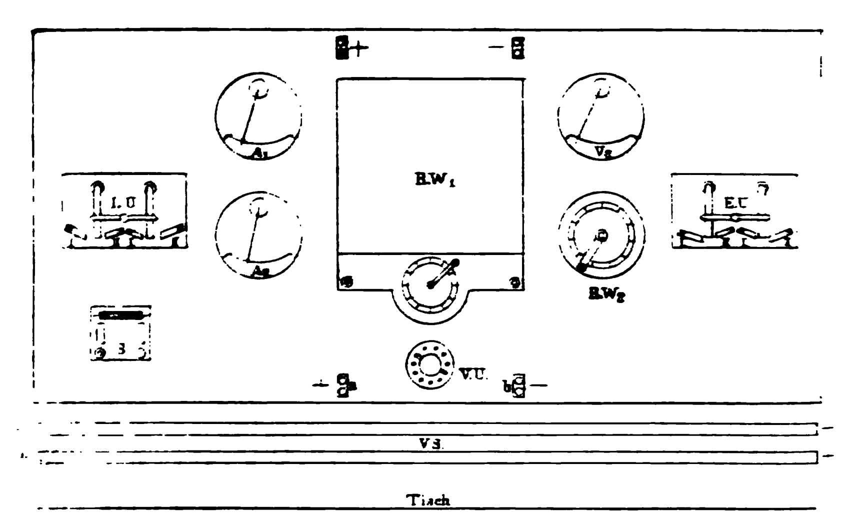


Fig. 146. Ansicht der Schaltanlage.

0,3, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0 resp. 2,0 Ohm. Diese Widerstände addieren sich zusammen auf 0,2, 0,5, 0,9, 1,5, 2,3, 3,3 resp. 5,3 Ohm.

Der Hauptstrom tritt bei Kontaktschraube a_1 ein: sich verzweigend, geht er dann teils durch den Widerstand im Rheostaten R_1 zur

Kurbel v und von da zur Kontaktschraube a_2, teils den Ständer d_1 und das zur Elektrolyse bestimmte Bad passierend, zum Ständer d_2 und der Kontaktschraube a_2. Von hier geht der wieder vereinigte Strom zur Kontaktschraube a_3, wo er sich durch den Rheostaten R_2 und das Bad in derselben Weise verzweigt. Das wiederholt sich bei

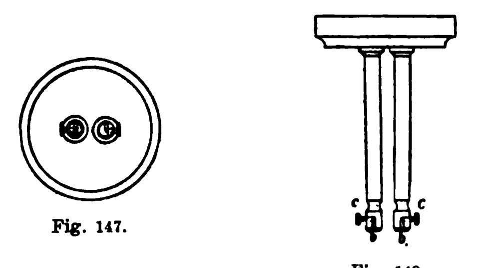


Fig. 147. Fig. 148.

Benutzung von Beleuchtungsstrom zur Analyse: Befestigung der Elektroden.

den Schrauben a_5 und a_7, und die Ströme finden sich endlich bei der Kontaktschraube a_8 wieder. Dann geht der Hauptstrom durch zwei parallel gekuppelte Lampen. Die totale Stromstärke in der Leitung hängt nun davon ab, welche Lampen man einsetzt.

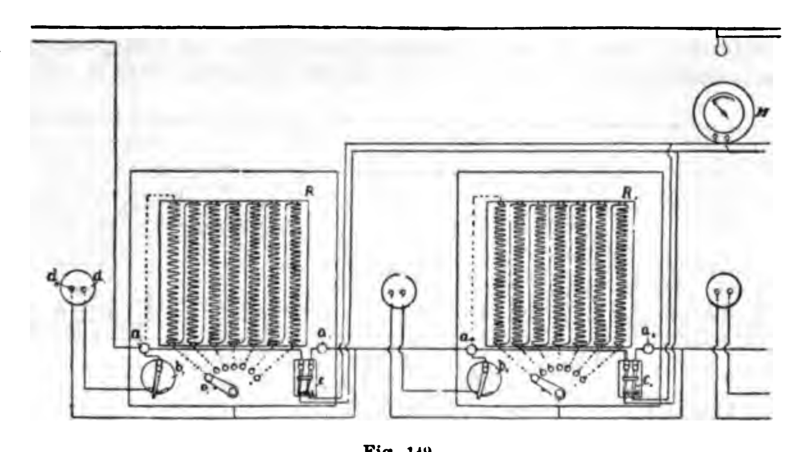


Fig. 149.

Benutzung von Beleuchtungsstrom zur Analyse: Kuppelung, Rheostate etc.

Die Abschlüsse b_1 bis b_4 sollen die Derivationsleitungen, welche durch das Bad gehen, unterbrechen, während die Doppelabschlüsse c_1, c_2 das Voltameter M einführen.

Man liest dann die Spannung zwischen den Punkten a_1, a_2 oder, was fast dasselbe ist, zwischen den Elektroden ab.

Cassel zieht es vor, die Spannung während der Elektrolyse zu beobachten und daraus die Stromstärke zu berechnen, statt diese am eingeschalteten Ampèremeter abzulesen.

Ist E die abgelesene Spannung, m der eingeführte Widerstand

und sind zwei 32-Kerzenlampen in die Hauptleitung eingeführt, so ist die Stromintensität

$$J = 2 - \frac{E}{m}.$$

Die Einrichtung hat sich im Stockholmer Laboratorium als praktisch bewährt.

Bei der Ausführung einer Analyse hat man vor allem auf grösste Sauberkeit zu achten; die Elektroden müssen blank und von Fett befreit, alle Kontakte müssen sorgfältig gereinigt sein. Empfiehlt sich eine Erwärmung des Elektrolyts, so legt man auf den Ring des Statives ein Blatt Asbestpapier so, dass die Platinstifte frei bleiben; dadurch gelingt es, eine gleichmässige Verteilung der Wärme herbeizuführen, was im Interesse der gleichmässigen Ausscheidung des Niederschlages erforderlich ist, und gleichzeitig beugt man vor, dass die Flüssigkeit ins Kochen gerät, was vermieden werden muss. Die Erwärmung geschieht mittelst einer kleinen Flamme auf höchstens 70 bis 80°; während derselben muss die Flüssigkeit auf dem gleichen Volum erhalten werden.

Ist die Elektrolyse beendet, was man durch Herausnahme eines Tropfens des Elektrolyts und Prüfung desselben mittelst eines empfindlichen Reagenzes feststellt, giesst man die Flüssigkeit in ein geräumiges Becherglas, worauf man den Niederschlag dreimal mit etwa 5 ccm kaltem Wasser, ebenso oft mit reinem absoluten Alkohol und zweimal mit reinem Aether auswäscht; darauf wird die Schale im Luftbade meist nur bei 70 bis 90° in ca. 5 Minuten getrocknet und im Exsiccator erkalten gelassen.

Enthielt der Elektrolyt Substanzen, welche auf den abgeschiedenen Niederschlag lösend wirken können wie z. B. Salpetersäure, so muss das Auswaschen ausgeführt werden, ohne dass der Strom unterbrochen wird; das geschieht am besten durch eine einfache Hebervorrichtung. Freilich lässt sich dabei eine bedeutende Vermehrung des Flüssigkeitsvolums nicht vermeiden, was, falls die Lösung noch für weitere Untersuchungen dienen soll, recht unbequem ist.

Nicht gleichgültig ist bei der elektrolytischen Analyse die Form, in welcher das zu untersuchende Salz der Einwirkung des Stromes unterworfen wird. Classen arbeitet in der Regel in oxalsaurer Lösung, bezw. unter Anwendung von oxalsauren Doppelsalzen; eine ziemlich allgemein anwendbare Methode, welche — was freilich namentlich für Mineralanalysen nicht immer bequem ist — meist Sulfate als bequemste Form zur Metallabscheidung erfordern. Die Methode ist bisher am eingehendsten ausgearbeitet und giebt gute Resultate; sie wird auf den folgenden Blättern an vielen Beispielen herangezogen werden.

Jordis giebt der Milchsäure und der Glykolsäure als Zusatz zum Elektrolyten den Vorzug[1]), die bei der Stromwirkung in Kohlendioxyd und Acetaldehyd zerfällt. Da ihr Ammon- und Alkalisalz flüssig ist wie die Milchsäure selbst, so können durch ihren Zusatz keine Krystallisationen veranlasst werden; auch gestattet sie die

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 2, p. 140.

Anwendung von Metallchloriden wie Sulfaten und Nitraten. Genauer studiert wurden bisher die Abscheidungen von Zink und Quecksilber nach dieser Methode, die an den betreffenden Stellen ihre Besprechung finden werden.

Erwähnt sei schliesslich noch, dass Vortmann[1]) es mitunter für zweckmässiger hält, statt der reinen Metalle ihre Amalgame zur Abscheidung zu bringen, was er durch Zusatz von Sublimat zum Elektrolyten erreicht.

Gewichtsbestimmung der Metalle.

Zink.

Zur Abscheidung des Zinks[2]) verkupfert man das Innere der Platinschale; zu dem Zwecke stellt man sich zunächst eine gesättigte Lösung von Kupfersulfat-Ammoniumoxalat her, säuert dieselbe mit Oxalsäure an, giesst sie klar und heiss in die Platinschale und lässt einen Strom von 1 Amp. wirken. Innerhalb von 1 bis 2 Minuten ist die Schale dann mit einem hellen und dichten Ueberzuge von Kupfer versehen.

Zur Abscheidung des Zinks löst man das zu untersuchende Salz im Becherglase auf, fügt etwa 4 g Kaliumoxalat und ebensoviel Ammoniumoxalat hinzu, bringt die Lösung in obige Platinschale, säuert mit Weinsäure (3:50) an und elektrolysiert in der Wärme mit einem Strome von $N.D_{100} = 0,5 - 1$ Amp. (und darüber); die Flüssigkeit muss stets sauer bleiben.

Der Niederschlag wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen. Er ist schön hellblau, metallisch.

Bei Anwendung von 2 g Zinksalz, 4 g Kaliumoxalat und 120 ccm Flüssigkeit ist die Abscheidung in 2 Stunden beendet, wenn die Stromdichte $ND_{100} = 0,5 - 0,55$ Amp., die Elektrodenspannung 3,5 bis 4,0 Volt, die Temperatur 55 bis 60° beträgt.

Statt des oxalsauren Doppelsalzes kann man ebenso gut Zinkammoniumsulfat[3]) verwenden.

Man kann auch das Zinksalz mit Natriumtartrat und einem mässigen Ueberschusse von 10 bis 20 %iger Natronlauge versetzen und die Lösung mit einer Stromdichte von $ND_{100} = 0,3 - 0,6$ Amp. und einer Spannung von 4 Volt elektrolysieren[4]).

In milch- (oder glycol-)saurer Lösung vollzieht sich die elektrolytische Fällung des Zinks nach Jordis (l. c.) unter folgenden Bedingungen: Die Zinklösung muss annähernd neutral sein; bei nicht über 0,2 g Metall setzt man 5 g milchsaures Ammon, 2 g Milchsäure und 2 g Ammonsulfat hinzu; letzteres ist nötig, um das Metall rein, dicht und silberweiss zu erhalten. Ohne den Zusatz wird es sammetartig, matt und hell- bis dunkelgrau.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. **24**, p. 2749.

[2]) Classen, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 2071.

[3]) O. Piloty, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 281.

[4]) G. Vortmann, Monatsh. f. Chem. 1893, **14**, p. 536. — Elektrotechn. Zeitschr. 1894, p. 6.

[illegible] Menge der Zu[illegible] 0,275 milch[illegible]

[illegible] $(NH^4)^2SO^4$.

[illegible] Ammoniumsulfat [illegible] Nach einer Stunde [illegible] entsteht, die auf [illegible] mit 75 % der [illegible] ab und achtet [illegible]

[illegible] Amp.; man kann [illegible] auf 0,6 Amp. [illegible] Die Temperatur [illegible] wird das Metall [illegible] für diese Ab[illegible] Ammoniak: [illegible] Amp.

[illegible] ab, die letzten [illegible] 5 bis 6 Stunden.

[illegible] man ca. 1 ccm [illegible] Blutlaugensalze [illegible] Reaktion ein[illegible]

[illegible] 5 Volt betragen, [illegible] auf mindestens [illegible] letzten Spuren [illegible]

[illegible] sie sich mit [illegible] Belag von Platin[illegible]

Zur [illegible] zuerst mit Salz[illegible] Salpetersäure be[illegible]

Cadmium

[illegible] glänzender [illegible] wenn man ein[illegible] Lösung des oxalsauren [illegible] der Elektr[illegible] gehalten wird, [illegible] Zur Bildung des Doppelsalzes [illegible] Cadmiumverbin[illegible] unter Erwärmen [illegible] bis 25 ccm Wasser, [illegible] klare Lösung von [illegible] g Ammoniumoxalat in 80 bis [illegible] und lässt einen Strom von $ND_{100} = 0,5 — 1,5$ Amp. [illegible] Das Metall ist ohne Stromunterbrechung auszuwaschen [1].

[illegible] von [illegible] bis 0,4 g Cadmiumsalz, 10 g Ammonium[illegible] 120 ccm Flüssigkeit ist die Elektrolyse in ca. 3½ Stunden [illegible] wenn die Stromdichte $ND_{100} = 0,6 — [illegible]$ Amp., die Elek[illegible] 2,75 bis 3,4 Volt und die Temperatur 72 bis 7[illegible]

---

[1] [illegible] Ber. [illegible] Ges. 27, p. 2071 [illegible] Paloty l. c.

Quecksilber

wird in mattierter Schale abgeschieden. Man verwendet nach Classen ca. 0,4 g Quecksilberchlorid und 4 bis 5 g Ammoniumoxalat, die man zu 120 ccm Flüssigkeit löst. Bei Anwendung einer Stromdichte von ND_{100} = 0,2 Amp., einer Elektrodenspannung von 2,6 bis 3,7 Volt und einer Temperatur von 23 bis 30° nimmt die Ausscheidung ca. 5 Stunden in Anspruch. Sie wird wesentlich schneller zu Ende geführt, wenn Stromdichte und Spannung gesteigert werden, so dass die Elektrolyse bei ND_{100} = 1,0 Amp., einer Spannung von 4,05 bis 4,7 Volt und einer Temperatur von 29 bis 37° nur ca. 1 ½ Stunde in Anspruch nimmt.

Nach Smith und Spencer[1]) versetzt man die 0,05 bis 0,1 % Hg enthaltende Lösung mit 0,5 bis 1,0 % Cyankalium und elektrolysiert bei 65 bis 70° mit einer Stromdichte ND_{100} = 0,06—0,08 Amp. Die Analyse ist in 3 bis 4 Stunden beendet.

Der Niederschlag ist dicht und von grauer Farbe.

Aus milchsaurer Lösung wird in derselben Weise, wie es bei Zink beschrieben ist, mit 4 Volt Primärspannung, 3,6 Volt Badspannung und ND_{100} = 0,2 Amp. das Quecksilber in ca. 3 ½ Stunden in glänzender Form niedergeschlagen[2]).

Man setzt zur Quecksilberverbindung, welche als Chlorid, Sulfat, Nitrat oder auch in unlöslicher Form bis zu 2 g vorliegen kann, 1 bis 2 Volumprozent — bei Abwesenheit fremder Metalle, sonst 5 % — Salpetersäure von 1,36 spez. Gew. und elektrolysiert mit ND_{100} = 1,0—0,5 Amp.

Kupfer

lässt sich aus seiner Lösung in Salpetersäure, in Ammoniumoxalat oder in Ammoniak gut zur Abscheidung bringen.

1. Aus salpetersaurer Lösung. Man bringt die Kupferverbindung in Lösung und setzt auf 200 ccm derselben 20 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,21 hinzu, worauf man mit einer Stromdichte ND_{100} = 0,3 — 0,4 Amp. elektrolysiert. Das Ende der Reaktion erkennt man am besten durch Prüfung mit frisch bereiteter Ferrocyankaliumlösung.

Die Anwendung von Salpetersäure setzt die Abwesenheit von Chloriden voraus.

Man kann diese Methode auch zur Trennung derjenigen Metalle benutzen, welche bei Gegenwart von Salpetersäure nicht reduziert oder als Superoxyde auf der Anode ausgeschieden werden (z. B. Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Eisen, Mangan, Blei); dabei ist aber zu beachten, dass die Salpetersäure allmählich in Ammoniak übergeht, so dass man bei längerer Einwirkung des Stromes ab und zu etwas Salpetersäure nachgiessen muss. Auch Anwesenheit kleiner Mengen von Antimon und Arsen schadet nicht; bei einigermassen erheblichen Mengen aber scheiden sich diese bei längerer Stromwirkung auf dem Kupfer ab,

---

[1]) Journ. Am. Chem. Soc. 1894, **16**, Heft 6.

[2]) Jordis, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, p. 147.

wodurch dasselbe mehr oder weniger dunkel gefärbt erscheint. Um in solchen Fällen das Kupfer bestimmen zu können, glüht man kurze Zeit, wodurch das Kupfer oxydiert, Antimon und Arsen verflüchtigt werden. Das Kupferoxyd wird in Salpetersäure gelöst und nochmals elektrolytisch abgeschieden.

Statt mit Salpetersäure kann man die Lösung auch mit Schwefelsäure ansäuern.

Das Auswaschen des Kupferniederschlages muss bei Anwendung saurer Lösungen ohne Unterbrechung des Stromes vorgenommen werden.

2. Aus einer Lösung von saurem oxalsaurem Doppelsalz [1]): Das Kupfersalz wird in einer, in der Kälte gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat in der Platinschale gelöst und die Elektrolyse eingeleitet; ist die Ausscheidung des Kupfers im Gange, so fügt man eine in der Kälte gesättigte Lösung von Oxalsäure hinzu. Je kupferärmer die Lösung erscheint, um so reichlicher kann Oxalsäure, im ganzen ca. 25 bis 30 ccm, zugegeben werden. Bei der Analyse kupferarmer Substanzen kann man gleich zu Anfang die Flüssigkeit mit Oxalsäure versetzen; bei konzentrierteren Lösungen würde ein derartiger Zusatz die Ausscheidung von schwer löslichem Kupferoxalat zur Folge haben.

Der Kupferniederschlag zeigt, wie der aus Salpetersäure, eine lebhaft rote Farbe.

Bei Anwendung von 1 g Kupfersulfat, 4 g Ammoniumoxalat und 120 ccm Flüssigkeit ist die Elektrolyse in 2 Stunden beendet, wenn $ND_{100} = 1,0 - 0,8$ Amp., die Elektrodenspannung $= 2,8$ bis 3,2 Volt und die Temperatur 58 bis 59° beträgt.

3. Aus ammoniakalischer Lösung [2]). Um das Kupfer aus ammoniakalischer Lösung als dichten, schönen Ueberzug zu erhalten, ist ein Zusatz von Ammoniumnitrat erforderlich. Ohne denselben scheidet sich das Metall im Anfange des Versuches zwar auch in schöner, dichter Form ab, gegen das Ende hin aber wird der Niederschlag braunrot und äusserst locker. Man fügt daher auf 1 g Kupfersulfat ca. 4 g Ammoniumnitrat hinzu, löst zu ca. 120 ccm und macht ammoniakalisch; die Stromdichte kann von 0,07 bis 0,27 Amp. pro Quadratdecimeter schwanken.

Der Kupferniederschlag hat ein amorphes Aussehen, wie gewalztes Blech.

Zu beachten ist, dass die Lösung nicht zu konzentriert sein darf: aus einer Lösung, die 2 g Kupfer neben etwas Antimon enthalten hatte, wurde nach dem Uebersättigen mit Ammoniak und Verdünnen auf 200 ccm kein Kupfer abgeschieden, ebensowenig zeigte sich Gasentwickelung; erst nach dem Verdünnen aufs Vierfache trat richtige Kupferabscheidung ein. Die unverdünnte Lösung zeigte hohen Oxydulgehalt, so dass die Erscheinung so zu erklären ist, dass sich am negativen Pole durch Reduktion immer Cuproammoniumnitrat, am positiven durch Oxydation daraus wieder Cupriammoniumnitrat bildet: oxydierende und reduzierende Wirkung halten sich so das Gleichge-

---

[1]) Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, p. 2899; 27, p. 2071.

[2]) Oettel, Chem. Ztg. 1894, p. 879. — Rüdorff Ber. deutsch. chem. Ges. p. 3050.

wicht, während bei verdünnten Lösungen der Reduktionsprozess die Oberhand hat. Die Konzentrationsgrenze liegt bei 0,8 g Cu in 100 ccm.

Die Methode ist anwendbar bei Gegenwart von Chloriden und von selbst grösseren Mengen Arsen; in letzterem Falle muss ND_{100} = 0,067 Amp. gewählt werden.

Antimon in geringerer Menge ist unschädlich, bei Vorhandensein grösserer Mengen fällt es gegen das Ende mit aus; Weinsäurezusatz giebt ein braunes, lockeres, unbrauchbares Kupfer. Es ist daher stets eine oberflächliche Trennung des Kupfers von der Hauptmenge des Antimons vorzunehmen, bevor man zur Elektrolyse schreiten darf.

Zink wird bei einer Stromdichte ND_{100} = 0,07 Amp. nicht mit gefällt.

Wismut und Blei beeinträchtigen die Fällung, Cadmium, Quecksilber und Nickel werden mit dem Kupfer abgeschieden.

Silber.

Die Abscheidung des Silbers kann in salpetersaurer Lösung[1]) vorgenommen werden; auf 200 ccm Flüssigkeit verwendet man ca. 20 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. Maximalgehalt 0,4 g Silber; ND_{100} = 0,04 — 0,05 Amp.

Sehr empfehlenswert ist die Fällung aus einer Lösung in Cyankalium[2]); letzteres thut man gut, chemisch rein anzuwenden. Nimmt man auf 0,2 bis 0,3 g Silber 1 g Kaliumcyanid und elektrolysiert man bei 65°, so ist bei einer Stromdichte von ND_{100} = 0,07 Amp. die Analyse in ca. 3½ Stunden beendet.

Bei 0,8 bis 0,87 g angewandtem Silbersulfat und ca. 3 g reinem Cyankalium in 120 ccm Flüssigkeit ist die Elektrolyse beendet in 5 Stunden, wenn die Stromdichte ND_{100} = 0,2 — 0,3 Amp., die Elektrodenspannung 3,7 bis 3,72 Volt und die Temperatur 25°; in 1¾ Stunden, wenn die Stromdichte ND_{100} = 0,5 Amp., die Spannung 4,6 bis 4,8 Volt und die Temperatur 20 bis 30° beträgt.

Das Silber scheidet sich fest anhaftend und schön matt aus.

Gold

scheidet sich in dichter, schöner Form unter denselben Bedingungen wie Silber aus. Als Vorbereitung zur Analyse ist das Innere der Platinschale mit einem dichten Ueberzuge von Silber zu versehen, da der Goldüberzug nur durch Königswasser zu entfernen sein würde.

Zinn.

Man scheidet das Zinn aus mit saurem Ammonoxalat angesäuerter und während der ganzen Zeit sauer gehaltener Lösung aus. Man löst

---

[1]) Luckow, Dingl. Polyt. Journ. **178**, p. 43. — Fresenius und Bergmann, Zeitschr. analyt. Chem. **19**, p. 324. — Piloty a. a. O.

[2]) Rüdorff, Zeitschr. angew. Chem. 1892, p. 5. — Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 2073.

z. B. 1 g Zinnammoniumchlorid $SnCl^4 . 2NH^4Cl$ in 120 ccm gesättigter Lösung von saurem Ammoniumoxalat, beginnt die Elektrolyse mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,2$ Amp. und steigert sie bis auf 0,5 Amp.; die Spannung kann 2,7 bis 3,8 Volt, die Temperatur 25 bis 35° betragen. Die Analyse nimmt dann 8 bis 10 Stunden in Anspruch.

Man kann auch so verfahren, dass man mit neutralem Ammoniumoxalat das Doppelsalz bildet und darauf mit Essigsäure ansäuert, welche, bei Gegenwart von Chloriden, auch das auftretende Chlor bindet. Man fügt etwa 100 ccm gesättigte Ammonoxalatlösung zu der Lösung des Zinnsalzes und säuert mit 15 ccm 50%iger Essigsäure an. Man kann die Stromdichte bis auf $ND_{100} = 1$ Amp. steigen lassen; die Dauer der Analyse beträgt etwa 6 Stunden.

Der Niederschlag erscheint bei diesem Verfahren strahlig-krystallinisch; er haftet auf mattierten Schalen besser als auf polierten [1].

Blei.

Die Abscheidung des Bleies geschieht an der Anode als Superoxyd; sie erfordert das genaue Einhalten einiger bestimmter Bedingungen, sowie die Anwendung mattierter Platinschalen; notwendig ist die Anwendung von Salpetersäure [2].

Nach Classen [3] verfährt man folgendermassen: Nach erfolgter Lösung des Bleisalzes fügt man ca. 20 ccm Salpetersäure von 1,35 bis 1,38 spez. Gew. hinzu, verdünnt mit Wasser auf ca. 100 ccm, erwärmt auf 50 bis 60° und elektrolysiert mit einem Strome von $ND_{100} = 1,5 - 1,7$ Amp. Setzt man das Erwärmen während der Elektrolyse fort, so ist die Fällung, bei Mengen bis zu 1,5 g Bleisuperoxyd, nach 3, bei grösseren Mengen in 4 bis 5 Stunden beendet; die Elektrodenspannung beträgt ca. 2,4 Volt.

Von der vollständigen Abscheidung überzeugt man sich durch Zusatz von ca. 20 ccm Wasser und Beobachtung einer etwa auftretenden Schwärzung an der frisch benetzten Elektrodenoberfläche. Ist eine solche nach 10 bis 15 Minuten nicht sichtbar, so wird der Niederschlag mit Wasser, darauf mit Alkohol gewaschen und bei 180 bis 190° getrocknet [4].

Die Abscheidung des Bleies unter obigen Bedingungen gestattet auch die elektrolytische Bestimmung des Metalls im Bleiglanze [5], wofür A. Kreichgauer folgenden Gang angiebt: 0,5 g der zerkleinerten Probe werden in ein geräumiges (400 bis 500 ccm fassendes), trockenes Becherglas gebracht und durch Klopfen an die Glaswand auf dem Boden desselben ausgebreitet. Man giebt hierauf wenig, den Boden gut bedeckende, konzentrierte Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade oder einer entsprechend heissen Asbestplatte. Man giebt allmählich so viel Salzsäure hinzu, wie zur Ueberführung des Sulfids in Chlorid erforderlich ist. Ist das Erz nicht schieferhaltig,

---

1) Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 27. p. 2074.
2) Luckow l. c.
3) Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. 27. p. 163.
4) S. darüber auch Kreichgauer, Ber. deutsch. chem. Ges. 27. p. 315.
5) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 9. p. 89.

so erkennt man das Ende der Reaktion an dem Verschwinden der schwarzen Teilchen, doch ist anzuraten, auch die Probe auf Schwefelwasserstoff zu machen. Wird bleihaltiges, feuchtes Filtrierpapier nicht mehr dunkel gefärbt, so erhitzt man stärker bis zur völligen Lösung der Chloride und giesst Kalilauge (1 : 3) bis zur Wiederauflösung des Niederschlages hinzu.

Bei Gegenwart von Antimon giebt man hierauf 1 bis 2 g Weinsäure hinzu und erwärmt einige Minuten auf 70 bis 100°. In die abgekühlte, alkalische Lösung wird Kohlendioxyd geleitet; in 1½ bis 2 Stunden ist sämtliches Blei als Carbonat gefällt, welches bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen wird. Die Lösung des Carbonats geschieht auf dem Filter mit einem Gemisch aus Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 7 Teilen Wasser, worauf die Elektrolyse unter den oben angegebenen Bedingungen ausgeführt wird.

Mangan

wird als Mangansuperoxyd abgeschieden und als Oxyduloxyd gewogen. Die Abscheidung ist z. Z. nur bei kleinen Gehalten befriedigend möglich, da grössere Mengen nicht fest an der Schale haften. Man arbeitet in essigsaurer Lösung bei einer Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}3-0{,}35$ Amp., einer Elektrodenspannung von 4 bis 5 Volt und einer Temperatur von 50 bis 70°; das abgeschiedene Superoxyd wird in gewöhnlicher Weise gewaschen und getrocknet; es ist sehr hygroskopisch und wird daher durch Glühen in das luftbeständige Manganoxyduloxyd übergeführt [1].

Eisen

wird aus der Lösung seiner Doppeloxalate [2] abgeschieden.

Man löst 6 bis 7 g Ammoniumoxalat in möglichst wenig Wasser und fügt die Eisenlösung nach und nach unter beständigem Umrühren hinzu; darauf verdünnt man mit Wasser auf ca. 120 ccm und elektrolysiert bei mässiger Wärme unter Anwendung einer Stromdichte $ND_{100} = 1{,}0-1{,}5$ Amp. und einer Elektrodenspannung 3 bis 4 Volt.

Die Endreaktion wird durch Rhodankalium fixiert. Der Niederschlag ist hell metallisch.

Sollte sich während der Elektrolyse Eisenhydroxyd bilden, so wird dasselbe durch einige Tropfen Oxalsäurelösung wieder aufgelöst.

Die Anwesenheit von Chloriden und Nitraten ist zu vermeiden.

Kobalt und Nickel

werden aus den Lösungen der Doppelsalze der Cyanide, Oxalate und Sulfate, gemischt mit alkalischen, essigsauren, weinsauren und citronensauren Salzen oder aus ammoniakalischen Lösungen ausgeschieden. Die letzteren scheinen sich bei Gegenwart von Natriumphosphat oder Ammoniumsulfat für Nickelniederschläge am besten zu eignen.

---

[1] Classen, Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. **1**, p. 290.

[2] Parodi u. Mascazzini, Gazz. chim. ital. **8**. — Zeitschr. analyt. Chem. **18**, p. 588. — Classen, Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. **1**, p. 290.

Classen ...) setzt der Salzlösung 4 bis 5 g Ammoniumoxalat hinzu und verdünnt auf ca. 120 ccm. Die Niederschläge scheiden sich schön metallisch ab, wenn man bei 50 bis 70°, einer Stromdichte ND_{100} = 1 Amp. und einer Spannung von 3 bis 4 Volt elektrolysiert.

Vortmann[1] setzt der Salzlösung Weinsäure oder Citronensäure und Natriumcarbonat im Ueberschusse hinzu und elektrolysiert mit einer Stromdichte ND_{100} = 0.3—0.4 Amp. Der Niederschlag kann Spuren Kohle enthalten.

Sorgfältige Untersuchungen über die elektrolytische Abscheidung von Kobalt und Nickel hat Oettel[2] angestellt. Er analysiert in einem Becherglase und benutzt als Kathode ein Platinblech von 5.5 × 4 cm (2 = 44 qcm Oberfläche) und als Anode zwei Platinspiralen, welche in einen nach oben geführten Stiel auslaufen, so dass eine Gabel entsteht, deren spiralige Zinken beiden Seiten des Kathodenblechs gegenüberstehen. Die Nickellösung wird mit Chlorammonium versetzt, deren Menge so gross mindestens sein muss, dass sie zur Bildung des Doppelsalzes ausreicht; man fügt alsdann Ammoniak hinzu und zwar wenigstens 10 Volumprozent (spez. Gew. 0.92), sonst scheidet sich auf der Anode schwarzes Nickeloxyd ab.

Die Stromdichte ND_{100} kann zwischen 0.2 und 0.4 Amp. schwanken; unter dieser Grenze wird die Abscheidung zu sehr verzögert, darüber hinaus zu gehen, hat nur dann Zweck, wenn grosse Mengen niederzuschlagen sind und Zeit gespart werden soll. So lange die Lösung noch nickelreich ist, kommt die beschleunigende Wirkung einer hohen Stromdichte voll zur Geltung, ist aber die Lösung nahezu entfärbt worden, so macht es wenig Unterschied, ob die letzten Reste mit 0.4 oder 0.2 Amp. niedergeschlagen werden, es dauert in beiden Fällen unverhältnismässig lange. Will man diese Zeitdauer abkürzen, so ist es viel rationeller, dies durch Anwendung konzentrierter Lösung, als durch übermässig hohe Stromdichte zu bewirken.

Ist das Volumen der zu elektrolysierenden Lösung gering, 50 bis 100 ccm, so kann man das Ende der Fällung erkennen, indem man eine Kleinigkeit der farblos gewordenen Lösung mit Schwefelammon prüft. Liegen jedoch grössere Flüssigkeitsmengen vor, 200 bis 300 ccm, so versagt die Probe mit Schwefelammon[3]; man prüft dann besser mit sulfokohlensaurem Ammonium. Unter 0.001 g Nickel lässt sich in 200 ccm ammoniakalischer Lösung nicht ohne weiteres mehr nachweisen. Man muss in diesem Falle nach dem Zusatze von etwas Sulfocarbonat die Lösung stark einengen, wobei sich vorhandenes Nickel als Sulfid in schwarzen Flittern oder als Beschlag der Glaswand abscheidet.

Völlige Abwesenheit von Salpetersäure ist bei der Bestimmung Erfordernis. Liegen kleine Mengen Nickel als Nitrat vor, so kommt man am raschesten zum Ziele, wenn man mit Kalilauge fällt und den Niederschlag nach dem Auswaschen auf dem Filter in Salzsäure löst. Bei grösseren Mengen geht man am sichersten, wenn man die Salpetersäure durch Abdampfen mit Schwefelsäure auf dem

---

[1] Monatsschr. f. Chem. 14. p. 536.
[2] Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1. p. 192.
[3] Lecrenier, Chem. Ztg. 1889, p. 431.

Sandbade entfernt[1]) und die Elektrolyse danach in ammoniakalischer Sulfatlösung ausführt[1]).

Zu Anfang der Elektrolyse scheidet sich häufig auf der Anode etwas Oxyd ab, das aber später wieder in Lösung geht.

Bei einer Stromdichte von $ND_{100} = 0{,}45$ Amp. dauert die Ausfällung des Nickels 6 bis 8 Stunden.

Das Kobalt scheidet sich unter denselben Verhältnissen lange nicht so leicht in schöner, metallischer Form ab wie das Nickel, man erhält vielmehr oft Niederschläge von schwarzer, unansehnlicher Farbe; die rote, ammoniakalische Kobaltlösung färbt sich anfangs dunkler infolge Bildung von Oxydsalz, später entfärbt sie sich allmählich wieder. Die stete Bildung von Oxydsalz bringt es mit sich, dass man hohe Stromdichten anwenden muss, damit die Reduktionswirkung des Stromes stets die Oberhand behält. Die besten Resultate erhält man mit $ND_{100} = 0{,}4 - 0{,}5$ Amp. Die Menge des vorhandenen Chlorammons muss mindestens das Vierfache vom Kobalt betragen, ein Ueberschuss bis zur dreissigfachen Menge schadet nichts. Von wesentlichem Einfluss ist der Gehalt an freiem Ammoniak. Mit steigendem Gehalte werden die Niederschläge immer heller, bis sie metallisch blank wie Nickel aussehen, wenn die Flüssigkeit $^1/_5$ des Volums freies Ammoniak (spez. Gew. 0,92) enthält. Bei diesem Ammoniakgehalte tritt zugleich die Bildung von Oxydsalz wesentlich zurück, die Flüssigkeit dunkelt nur wenig im Anfange nach und die Elektrolyse verläuft rascher als bei Anwendung von weniger Ammoniak. Wichtig ist die Konzentration. Bei $ND_{100} = 0{,}5$ Amp. ist bei 0,25 g Kobalt in 100 ccm ein Ammoniakzusatz von 15 bis 20 ccm genügend; bei doppelt so hohem Kobaltgehalte sind schon 40 bis 50 ccm Ammoniakflüssigkeit notwendig.

Die letzten Spuren von Kobalt bedürfen zur Ausfällung noch längerer Zeit als die von Nickel.

Antimon

wird unter Anwendung einer mattierten Platinschale und ca. 80 ccm einer gesättigten Schwefelnatriumlösung abgeschieden. Man arbeitet bei 55 bis 70°, einer Stromdichte von $ND_{100} = 1{,}0 - 1{,}2$ Amp. und einer Elektrodenspannung von ca. 1,5 Volt; die Analyse ist in ca. $2^1/_2$ Stunden beendet, worauf ohne Stromunterbrechung ausgewaschen wird.

Das abgeschiedene Antimon ist metallisch glänzend und fest anhaftend[2]).

Bestimmung der Halogene[3]).

Die Lösung des zu prüfenden Salzes in Wasser wird mit einigen Grammen Seignettesalz, dann mit 10 bis 20 ccm 10%iger Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit, deren Gesamtvolumen 100 bis 150 ccm beträgt, befindet sich entweder in einer Krystallisierschale oder in einer

---

1) Fresenius u. Bergmann, Zeitschr. analyt. Chem. 19, p. 314.
2) Classen und Piloty, a. a. O.
3) Vortmann, Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 138.

Platinschale: in ersterem Falle dient als Kathode ein rundes Platinblech von ca. 5 cm Durchmesser, in letzterem Falle ist die Schale selbst Kathode. Als Anode verwendet man eine runde Scheibe von ca. 5 cm Durchmesser aus reinem Silberblech oder besser ein uhrglasförmiges Silberblech. Die Stromstärke sei 0,03 bis 0,07 Amp., die Spannung ca. 2 Volt.

Die Elektrolyse ist beendigt, wenn in einer Probe der Flüssigkeit kein Jod mehr nachweisbar ist. Besser aber ist es, nach Verlauf einiger Stunden die mit Jodsilber bedeckte Anode durch eine reine zu ersetzen und die Elektrolyse so lange fortzuführen, bis diese keine Gewichtszunahme mehr zeigt. Beträgt die Halogenmenge mehr als 0,2 g, so ist das Auswechseln der Anode notwendig, da sie sonst kein Halogen mehr aufnimmt. Zum Schlusse der Elektrolyse wird der Niederschlag mit Wasser gewaschen und über der Bunsen-Flamme oder im Luftbade möglichst bis zum Schmelzen erhitzt.

Da bei der Elektrolyse ein Teil des Silbers von der Anode gelöst und an der Kathode niedergeschlagen wird, ist auch diese Menge zu bestimmen und dann die Summe zu nehmen.

Diese Unbequemlichkeit fällt fort [1], wenn die Elektrolyse in alkalischer Lösung entweder bei Gegenwart von weinsaurem Alkali in der Wärme bei einer 1,3 Volt nicht übersteigenden Spannung, oder ohne Zusatz von weinsaurem Alkali in der Kälte bei einer Spannung von höchstens 2 Volt vorgenommen wird. In diesem Falle wird kein Silber von der Anode gelöst, so dass die Wägung der Kathode überflüssig ist.

Die Beleganalysen Vortmanns geben ganz brauchbare Resultate, doch bedarf das Verfahren entschieden der Verbesserung, um praktisch verwendbar zu werden.

Trennungen von Metallen.

Zink von Eisen [2].

Die Lösung der beiden Metalle wird mit einigen Grammen Kaliumnatriumtartrat versetzt und durch gelindes Erwärmen Lösung hergestellt; bei Vorhandensein freier Säure kann dabei ein Niederschlag auftreten; unbekümmert darum giebt man in mässigem Ueberschusse reine, eisenfreie, 10 bis 20%ige Natronlauge hinzu und elektrolysiert die klare, farblose oder blassgrüne Lösung mit einem Strome von 2 Volt und 0,07—0,1 Amp.; anfangs muss man in der Kälte arbeiten, später, wenn die Flüssigkeit die gelbe Farbe der Eisenoxydsalze angenommen hat, ist Erwärmen auf 50 bis 60° förderlich. Das Eisen ist völlig ausgefällt, wenn ein herausgenommener Tropfen mit Schwefelammonium keine dunkle Färbung mehr giebt.

Vortmann zieht es vor, bis zur Gewichtskonstanz zu elektrolysieren; er verwendet dann eine halbkugelige Glas- oder Porzellanschale, in welcher als Anode eine Platinscheibe von 5 cm Durchmesser und als Kathode eine ebenso grosse runde Scheibe von Platin, Silber oder versilbertem Kupferblech sich befinden. Die Kathode wird von

[1] Akadem. d. Wissensch. Wien, 11. Juli 1895.
[2] Vortmann, Elektrochem. Zeitschr. 1. p. 6.

Zeit zu Zeit gegen eine neue ausgewechselt, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet.

In der restierenden Flüssigkeit wird durch Erhöhung der Stromdichte das Zink niedergeschlagen.

Cadmium von Silber[1]).

Man versetzt die Lösung mit Cyankalium und zwar verwendet man sie in einer Konzentration von 0,05% Ag, 0,05% Cd und 1,5% KCy. Man elektrolysiert mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,04$ Amp. bei 65°. Die Ausscheidung des Silbers erfordert dann ca. 3½ Stunden.

Quecksilber von Kupfer[1]).

Die Trennung der beiden Metalle geschieht ebenfalls durch elektrolytische Zersetzung ihrer Doppelcyanide. Man wendet eine ca. 200 ccm betragende Lösung an, welche etwa 0,2 g metallisches Quecksilber und ebensoviel metallisches Kupfer enthält, giebt in dieselbe 2 g Cyankalium und elektrolysiert bei 65° mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,08$ Amp. In ca. 3½ Stunden ist das Quecksilber ausgefällt.

Kupfer von Blei[2]).

Man verdünnt die 20 ccm Salpetersäure enthaltende Lösung des Gemisches auf 75 ccm und elektrolysiert bei 60 bis 70° unter Anwendung einer Stromdichte $ND_{100} = 1,1—1,5$ Amp. und einer Elektrodenspannung von ca. 1,4 Volt eine Stunde lang; die grösste Menge des vorhandenen Bleies (88 bis 99%, wenn bis 0,5 g Blei in Lösung ist) ist alsdann als Superoxyd auf der Anode ausgeschieden, während die Kathode noch kein Kupfer aufweist. Man unterbricht nun den Strom und überträgt die Flüssigkeit in eine andere tarierte Schale, wäscht das Bleisuperoxyd mit Wasser aus, welches der Kupferlösung zugefügt wird, und bestimmt nach dem Trocknen dessen Gewicht.

Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers versetzt man die Lösung mit Ammoniak, bis die bekannte tiefblaue Kupferlösung entsteht und fügt alsdann ca. 5 ccm Salpetersäure hinzu. Die Platinschale verbindet man nunmehr mit dem negativen Pole der Stromquelle und hängt als Anode das oben abgebildete, durchlochte und mattierte Platinblech ein, dessen Gewicht festgestellt ist. Dann elektrolysiert man bei 25 bis 30° unter Anwendung einer Stromdichte $ND_{100} = 1,1—1,2$ Amp. und einer Elektrodenspannung von 2 bis 2,5 Volt, wobei in ca. 5 Stunden das Kupfer, und der Rest des Bleies als Superoxyd abgeschieden wird.

Bei Anwendung der Methode zur Analyse schwefelhaltiger Produkte macht sich das durch Oxydation entstehende Bleisulfat in unliebsamer Weise bemerkbar, dessen Auflösung in Salpetersäure, je nach der dichten Beschaffenheit, oft mehr Zeit in Anspruch nimmt, als die Analyse selbst.

---

[1]) Smith und Spencer, J. Am. Chem. Soc. 1894, **16**; Elektrochem. Zeitschr. **1**, p. 187.

[2]) Classen, Ber. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 164; Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. **1**, p. 290.

Ist infolge von Oxydation von Schwefel oder durch Doppelumsetzung von Bleinitrat und Kupfersulfat, Bleisulfat entstanden, so versetzt man zunächst mit Ammoniak in geringem Ueberschusse und erwärmt einige Minuten. Hierdurch wird das dichte Bleisulfat in lockeres Bleihydroxyd umgewandelt. Diese Flüssigkeit giesst man nach und nach in die Platinschale, welche ca. 20 ccm erwärmte Salpetersäure enthält und rührt beständig mit der Elektrode um. Das sich zurückbildende Bleisulfat löst sich — je nach der Menge — nun entweder sofort oder zum grössten Teile, so dass auch der Rest nach kurzem Erwärmen verschwindet. Das Gefäss, in welchem die Umsetzung mit Ammoniak vollzogen wurde, wird zunächst mit wenig Salpetersäure und dann mit Wasser gereinigt.

Kupfer von Eisen [1]).

Die Salzlösung wird mit ca. 6 g Ammoniumoxalat versetzt und auf 120 ccm verdünnt, worauf während der Elektrolyse von Zeit zu Zeit eine gesättigte Lösung von Oxalsäure oder Weinsäure (3 : 50) oder verdünnte Essigsäure hinzugefügt wird. Man fällt das Kupfer mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,7—1,1$ Amp., einer Elektrodenspannung von 2,8 bis 3,5 Volt und einer Temperatur von 50 bis 60°. Ist die Lösung kupferfrei, so wäscht man den Niederschlag ohne Stromunterbrechung aus, neutralisiert in der abgegossenen Flüssigkeit die freie Säure mit Ammoniak und fällt das Eisen mit einer Stromdichte $ND_{100} = 0,9—1,4$ Amp., einer Elektrodenspannung von 3,0 bis 3,3 Volt und einer Temperatur, die zwischen 30° und 70° schwanken kann.

Die Trennung ist ebenso gut und schnell zu vollführen, wenn man das Kupfer in salpetersaurer Lösung (5 ccm Salpetersäure) ausführt. Die vom Kupfer abgegossene Flüssigkeit wird mit Ammoniak neutralisiert und mit 8 g Ammoniumoxalat versetzt. Die elektrischen Grössen wählt man wie vorher.

Ebenso lässt sich die Trennung in schwefelsaurer Lösung (3 ccm konzentrierte Schwefelsäure) unter sonst denselben Bedingungen vornehmen.

Kupfer von Nickel [1]).

Man führt die betreffenden Verbindungen in die Form der Doppeloxalate über, säuert die Lösung mit Oxalsäure, Weinsäure oder Essigsäure an und hält sie während der Elektrolyse sauer. Die Trennung gelingt nur, wenn die Elektrodenspannung zwischen 1,1 und 1,3 Volt liegt. Die Fällung wird in der Wärme vorgenommen.

Kupfer von Kobalt.

Die Bedingungen für die Trennung dieser beiden Metalle sind dieselben wie für diejenige von Kupfer und Nickel.

[1]) *Classen*, l. c.; s. a. *Vortmann*, Mon. f. Chem. **14**, p. 536.

Kupfer von Silber [1].

Die Fällung des Silbers aus einer Kupfer und Silber enthaltenden Flüssigkeit geschieht unter Anwendung von Doppelcyaniden und überschüssigem Cyankalium. Die von Smith und Fränkel angewandte Konzentration war 0,1 g metallisches Silber und 0,114 g metallisches Kupfer in 220 ccm Flüssigkeit mit 1,8 g Cyankalium. Die Stromdichte betrug $ND_{100} = 0{,}07$ Amp., die Temperatur 65°. Das Silber war rein und vollständig in 3 Stunden abgeschieden.

Eisen von Aluminium.

Man fällt das Eisen in einer Lösung, welche auf 120 ccm Gesamtflüssigkeit 8 g Ammoniumoxalat enthält unter Anwendung einer Stromdichte $ND_{100} = 0{,}4$—1,0 Amp., einer Elektrodenspannung von 2,7 bis 4 Volt und einer Temperatur von 30 bis 40°; bei einem Gehalte von ca. 0,12 g Eisen ist die Fällung in 4 bis 5 Stunden beendet [3].

Um das Auftreten von Aluminiumhydroxyd, welches sich oft in kleiner Menge festhaftend auf das Eisen niederschlägt, zu verhindern, sind stärkere Ströme, welche die Temperatur der Flüssigkeit erhöhen, zu vermeiden und die Elektrolyse selbst bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen.

Eisen von Chrom.

Man fällt das Eisen wiederum aus der Lösung des Doppeloxalates, indem man zur Salzlösung 8 g Ammoniumoxalat setzt und auf ca. 120 ccm verdünnt. Die Stromdichte betrage $ND_{100} = 1{,}5$—1,9 Amp., die Spannung sei 3,3 bis 3,7 Volt und die Temperatur 62 bis 65°. Bei einem Gehalte der Lösung von ca. 0,12 g Eisen ist die Fällung in 3 Stunden beendet.

Eisen und Kobalt.

Classen (l. c.) bringt beide Metalle in die Form der oxalsauren Doppelsalze und fällt beide zugleich unter Anwendung einer Stromdichte $ND_{100} = 0{,}5$—2,0 Amp., einer Elektrodenspannung von 2 bis 3,6 Volt und einer Temperatur von 60 bis 70°, bestimmt die nach 4 bis 2 Stunden abgeschiedene Summe beider Metalle und bestimmt das Eisen titrimetrisch.

Vortmann [3]) oxydiert das Eisen durch Brom und setzt dann 3 bis 6 g Ammoniumsulfat und einen mässigen Ueberschuss von Ammoniak hinzu. Das dadurch gefällte Eisenhydroxyd soll kaum eine Verunreinigung des sich abscheidenden Kobaltes verursachen. Die Stromdichte betrage $ND_{100} = 0{,}4$—0,8 Amp.

Eisen und Nickel.

Das Prinzip der Bestimmung beider ist dasselbe wie bei Eisen und Kobalt; ebenso die elektrischen Grössen. Da die Ausfällung der

[1]) Smith und Frankel, Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 186.
[2]) Classen, l. c.
[3]) Mon. f. Chem. 14, p. 536.

Silber von Zink, Nickel und Kobalt.

Die Trennung des Silbers von Zink, Nickel und Kobalt lässt sich ebenfalls leicht und exakt mit Hilfe der Doppelcyanide in der Wärme bewerkstelligen. Bei einem Gehalte von 0,1465 g von jedem Metalle wendet man 2 g Cyankalium und Ströme von $ND_{100} = 0,04$ Amp. an. Bei 65° fällt nur Silber; die Analyse dauert ca. 3 Stunden [1].

Nach derselben Methode lässt sich auch die Scheidung des Silbers von Kupfer und von Cadmium schnell und vollständig ausführen.

Gold von Kobalt, Arsen, Kupfer, Zink, Nickel.

Das Prinzip der Trennung ist dasselbe wie in den beiden letzten Beispielen. Bei Anwesenheit von 0,1087 g von jedem Metalle und 1 bis 2 g Kaliumcyanid wird bei 65° durch Ströme von $ND_{100} = 0,1$ Amp. nur Gold gefällt. Die Fällungsdauer beträgt für obige Menge 3 bis 3½ Stunden [1].

[1] Edgar P. Smith u. Daniel L. Wallace, l. c.

Anorganische Körper.

Die elektrolytischen Prozesse.

Die elektrolytischen Prozesse vollziehen sich nach dem Faradayschen Gesetze, nach welchem durch denselben galvanischen Strom in gleichen Zeiten äquivalente Mengen der Elektrolyte zersetzt werden, wobei die Quantitäten der aus ihnen an beiden Elektroden abgeschiedenen Stoffe im Verhältnisse ihrer Aequivalentgewichte stehen.

Bezeichnet man mit Kohlrausch den Quotienten: Molekül durch Anzahl der Valenzen als elektrochemisches Molekül, so kann man dem obigen Gesetze die Form geben: Jedes elektrochemische Molekül bedarf zu seiner Zersetzung derselben Elektricitätsmenge.

Wenden wir auf dieses Gesetz die Ionentheorie an (s. I. Teil), so gelangen wir zu Ostwalds Formulierung: Alle Elektricitätsbewegung erfolgt im Elektrolyten nur unter gleichzeitiger Bewegung der Ionen, und zwar so, dass mit gleichen Elektricitätsmengen sich chemisch äquivalente Mengen der verschiedenen Ionen bewegen.

Demgemäss haben nach Ostwald äquivalente Mengen verschiedener Ionen gleichen Fassungsraum für elektrische Energie.

Für die Ausführung elektrolytischer Prozesse ist nun zunächst wesentlich, dass man sich daran erinnert, dass das elektrochemische Aequivalent eines Elementes, also die abgeschiedene Menge desselben für ein Coulomb, nicht ein konstanter Wert für das Element, sondern nur für eine Reihe gleichwertiger Verbindungen ist: dass z. B. in derselben Zeit und mit demselben Strome aus Kupferchlorid Cu^2Cl^2 die doppelte Menge Kupfer abgeschieden wird, wie aus Kupferchlorür $CuCl^2$.

Auf die Art und die Güte etc. des abgeschiedenen Niederschlages ist vor allem von Einfluss die Stromdichte, d. h. das Verhältnis der Stromstärke zur Oberfläche der Elektrode, auf welcher der Niederschlag erfolgen soll; als Einheit der Fläche wird in der Technik das Quadratmeter, bei Laboratoriumsversuchen das Quadratdecimeter zu Grunde gelegt. Die günstigste Stromdichte ist nicht konstant für ein bestimmtes Element, sondern hängt wesentlich ab von der Zusammensetzung des Elektrolyten, bezw. des Bades. Welche Stromdichten man anzuwenden hat, ist noch vollständig Sache der Erfahrung.

Dazu tritt dann die aufzuwendende Spannung.

Soll eine Verbindung z. B. Wasser elektrolytisch zerlegt werden, so ist dazu eine Energie notwendig, welche gleich derjenigen ist, die bei der Vereinigung der Elemente, in unserem Falle Wasserstoff und Sauerstoff, frei geworden ist. Das folgt ganz selbstverständlich aus dem Prinzipe von der Erhaltung der Energie.

Bleiben wir bei unserem Beispiele, so finden wir, dass bei der Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser Wärme frei wird. Legen wir dabei die den Atom- bezw. Molekülgewichten entsprechenden Mengen zu Grunde, so finden wir, dass bei der Vereinigung von 2 g Wasserstoff mit 15,96 g Sauerstoff zu 17,96 g Wasser 68000 Gramm-Calorien frei werden, d. h. eine Wärmemenge, durch welche 68000 g Wasser von 0^0 auf 1^0 C. erwärmt werden können. Diese 68000 Calorien bezeichnen die Wärmetönung des Wassers.

Bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser wird Energie frei, die Elemente gehen dabei aus einem Zustande höherer potentieller Energie in einen solchen niederer potentieller Energie über. Es ist klar, dass man das Wasser nur dann wieder in seine Elemente zerlegen kann, wenn man ihm die bei der Vereinigung abgegebene Energie wieder zuführt.

Sollen 17,96 g Wasser elektrolytisch in 2 g Wasserstoff und 15,96 g Sauerstoff zerlegt werden, so muss eine elektrische Energie dazu aufgewendet werden, welche 68000 Gramm-Calorien entspricht.

Ganz allgemein muss bei der elektrolytischen Zerlegung einer Verbindung in ihre Bestandteile dem Elektrolyten eine elektrische Arbeitsmenge zugeführt werden, die äquivalent ist der Wärmearbeit, welche bei der chemischen Bindung derselben Bestandteile frei wird.

Nach dem Faradayschen Gesetze ist die Elektricitätsmenge, welche ein elektrochemisches Molekül zerlegt, für alle Verbindungen konstant, und das elektrochemische Molekül ist gleich dem chemischen Molekül dividiert durch die Anzahl der Valenzen.

Nehmen wir die elektrische Zerlegung für das Molekulargewicht einer chemischen Verbindung mit der Wärmetönung W in ihre Ionen als bekannt an; bezeichnen wir die für die Ausführung der notwendigen elektrischen Arbeit (in Volt-Coulomb) zugeführte Elektricitätsmenge mit Q und die Spannung mit E, so ist, wie schon früher gezeigt worden,

$$QE = 4{,}164 . W.$$

Ist die Anzahl der gelösten Valenzen v und die Elektricitätsmenge der Zerlegung eines elektrochemischen Molekulargewichtes Q_1, so ist

$$Q = v . Q_1.$$

Da das elektrochemische Aequivalent des Wasserstoffs = 0,000010386 und sein Aequivalentgewicht = 1 ist, so erhalten wir

$$Q_1 = \frac{1}{0{,}000010386} = 96283 \text{ Coulomb}$$

und

$$Q = v . 96283 \text{ Coulomb}.$$

Verbindung.	Bildung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektromotorische Kraft.
HCl	H, Cl	1	22 000	0,95376
HBr	H, Br	1	8 440	0,36589
HJ	H, J	1	— 6 040	— 0,26185
H^2O	H^2, O	2	68 360	1,4818
H^2S	H^2, S	2	4 740	0,10372
H^3N	H^3, N	3	11 890	0,17182
H^2O^2 aq.	H^2O, O, aq.	2	— 23 060	— 0,49985
JCl	J, Cl	1	5 830	0,25274
JCl^3	J, Cl^3	3	21 490	0,31054
HCl aq.	H, Cl, aq.	1	39 315	1,7044
Cl^2O aq.	Cl^2, O, aq.	2	— 8 490	— 0,18403
$ClHO^3$ aq.	ClOH, aq., O^2	4	— 5 990	— 0,06492
ClO^3K aq.	ClOK aq., O^2	4	— 2 210	— 0,02395
HBr aq.	H, Br, aq.	1	28 380	1,23032
HJ aq.	H, J, aq.	1	13 170	0,57095
H^2S aq.	H^2, S, aq.	2	9 300	0,2016
SO^2 aq.	S, O^2, aq.	4	78 780	0,8538
H^2SO^4	SO^2, O, H^2O	2	53 480	1,1592
H^2SO^4	SO^3, H^2O	1	21 320	0,9243
SO^3 aq.	SO^2, O, aq.	2	71 330	1,5461
SO^3 aq.	SO^2 aq., O	2	63 630	1,3792
SO^3 aq.	SO^3, aq.	—	39 170	—
NH^3 aq.	N, H^3, aq.	3	20 320	0,29362
N^2O^3 aq.	N^2O^2, O, aq.	2	36 330	0,7875
N^2O^5 aq.	N^2O^3, O^2, aq.	4	72 970	0,79084
N^2O^5 aq.	N^2O^4, O, aq.	2	33 830	0,7333
$2HNO^3$	N^2O^4, O, H^2O	2	18 770	0,40685
HNO^3 aq.	NO^2H aq., O	2	18 320	0,39711
H^3PO^4 aq.	H^3PO^4, aq.	—	2 690 kryst.	—
H^3PO^4 aq.	H^3PO^4, aq.	—	5 210 geschm.	—
CO	C, O	2	29 000	0,6286
CO^2	C, O^2	4	96 960	1,0508
CO^2	CO, O	2	73 840	1,6005
K^2Cl^2	K^2, Cl^2	2	211 220	4,5883
K^2Cl^2	K^2, Cl^2	2	202 340 in wässerig. Lösung	4,386
Na^2Cl^2	Na^2, Cl^2	2	195 380	4,235
Na^2Cl^2	Na^2, Cl^2	2	193 020 in wässerig. Lösung	4,1835
$MgCl^2$	Mg, Cl^2	2	151 010	3,2733
$MgCl^2$	Mg, Cl^2	2	186 930 in wässerig. Lösung	4,052
$MgCl^2$, $6H^2O$	Mg, Cl^2, $6H^2O$	2	183 980	3,988
$MgCl^2$, $6H^2O$	Mg, Cl^2, $6H^2O$	2	186 930 in wässerig. Lösung	4,052
$BaCl^2$	Ba, Cl^2	2	194 740	4,2212
$BaCl^2$	Ba, Cl^2	2	196 810 in wässerig. Lösung	4,2661
$BaCl^2$, $2H^2O$	Ba, Cl^2, $2H^2O$	2	201 740	4,373
$BaCl^2$, $2H^2O$	Ba, Cl^2, $2H^2O$	2	196 810 in wässerig. Lösung	4,2661
$SrCl^2$	Sr, Cl^2	2	184 550	4,0003
$SrCl^2$	Sr, Cl^2	2	195 690 in wässerig. Lösung	4,2418
$SrCl^2$, $6H^2O$	Sr, Cl^2, $6H^2O$	2	203 190	4,4043
$SrCl^2$, $6H^2O$	Sr, Cl^2, $6H^2O$	2	195 690 in wässerig. Lösung	4,2418
$CaCl^2$	Ca, Cl^2	2	169 820	3,681

Verbindung.	Bildung.	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektromotorische Kraft.
$CaCl^2$	Ca, Cl^2	2	187 230 in wässerig. Lösung	4,0585
$CaCl^2, 6H^2O$	$Ca, Cl^2, 6H^2O$	2	191 980	4,1614
$CaCl^2, 6H^2O$	$Ca, Cl^2, 6H^2O$	2	187 230 in wässerig. Lösung	4,0585
$MnCl^2$	Mn, Cl^2	2	111 990	2,4275
$MnCl^2$	Mn, Cl^2	2	128 000 in wässerig. Lösung	2,7745
$MnCl^2, 4H^2O$	$Mn, Cl^2, 4H^2O$	2	126 460	2,7411
$MnCl^2, 4H^2O$	$Mn, Cl^2, 4H^2O$	2	128 000 in wässerig. Lösung	2,7745
$ZnCl^2$	Zn, Cl^2	2	97 210	2,1072
$ZnCl^2$	Zn, Cl^2	2	112 840 in wässerig. Lösung	2,4459
$CdCl^2$	Cd, Cl^2	2	93 240	2,021
$CdCl^2$	Cd, Cl^2	2	96 250 in wässerig. Lösung	2,0863
$CdCl^2, 2H^2O$	$Cd, Cl^2, 2H^2O$	2	95 490	2,0698
$CdCl^2, 2H^2O$	$Cd, Cl^2, 2H^2O$	2	96 250 in wässerig. Lösung	2,0863
$FeCl^2$	Fe, Cl^2	2	82 050	1,7785
$FeCl^2$	Fe, Cl^2	2	99 950 in wässerig. Lösung	2,1665
$FeCl^2, 4H^2O$	$Fe, Cl^2, 4H^2O$	2	97 200	2,107
$FeCl^2, 4H^2O$	$Fe, Cl^2, 4H^2O$	2	99 950 in wässerig. Lösung	2,1665
Fe^2Cl^6	Fe^2, Cl^6	6	192 080	1,3878
$CoCl^2$	Co, Cl^2	2	76 480	1,6578
$CoCl^2$	Co, Cl^2	2	94 820 in wässerig. Lösung	2,0552
$CoCl^2, 6H^2O$	$Co, Cl^2, 6H^2O$	2	97 670	2,1171
$CoCl^2, 6H^2O$	$Co, Cl^2, 6H^2O$	2	94 820 in wässerig. Lösung	2,0552
$NiCl^2$	Ni, Cl^2	2	74 530	1,6155
$NiCl^2$	Ni, Cl^2	2	93 700 in wässerig. Lösung	2,031
$NiCl^2, 6H^2O$	$Ni, Cl^2, 6H^2O$	2	94 860	2,0562
$NiCl^2, 6H^2O$	$Ni, Cl^2, 6H^2O$	2	93 700 in wässerig. Lösung	2,031
Cu^2Cl^2	Cu^2, Cl^2	2	65 750	1,4252
$CuCl^2$	Cu, Cl^2	2	51 630	1,1191
$CuCl^2$	Cu, Cl^2	2	62 710 in wässerig. Lösung	1,3593
$CuCl^2, 2H^2O$	$Cu, Cl^2, 2H^2O$	2	58 500	1,268
$CuCl^2, 2H^2O$	$Cu, Cl^2, 2H^2O$	2	62 710 in wässerig. Lösung	1,3593
$PbCl^2$	Pb, Cl^2	2	82 770	1,7942
$PbCl^2$	Pb, Cl^2	2	75 970 in wässerig. Lösung	1,6467
Hg^2Cl^2	Hg^2, Cl^2	2	82 550	1,7894
$HgCl^2$	Hg, Cl^2	2	63 160	1,369
$HgCl^2$	Hg, Cl^2	2	59 860 in wässerig. Lösung	1,2975
$HgCl^2, 2KCl, H^2O$	$Hg, Cl^2, 2KCl, H^2O$	2	69 290	1,502
$HgCl^2, 2KCl, H^2O$	$Hg, Cl^2, 2KCl, H^2O$	2	52 900 in wässerig. Lösung	1,1467
Ag^2Cl^2	Ag^2, Cl^2	2	58 760	1.2737
Au^2Cl^2	Au^2, Cl^2	2	11 620	0,25288
$AuCl^3$	Au, Cl^3	3	22 820	0,32976
$AuCl^3$	Au, Cl^3	3	27 270 in wässerig. Lösung	0,39406

Verbindung.	Bildung	Gelöste Valenzen.	Wärmetönung.	Elektromotorische Kraft
$AuCl^3.2H^2O$	$Au.Cl^3.2H^2O$	3	28 960	0.41849
$AuCl^3.2H^2O$	$Au.Cl^3.2H^2O$	3	27 270	0.39406
			in wässerig. Lösung	
$SnCl^2$	$Sn.Cl^2$	2	80 790	1.7512
$SnCl^2$	$Sn.Cl^2$	2	81 140	1.7588
			in wässerig. Lösung	
$SnCl^2.2H^2O$	$Sn.Cl^2.2H^2O$	2	86 560	1.8763
$SnCl^2.2H^2O$	$Sn.Cl^2.2H^2O$	2	81 140	1.7588
			in wässerig. Lösung	
$SnCl^2.2KCl.H^2O$	$Sn.Cl^2.2KCl.H^2O$	2	85 680	1.8572
$SnCl^2.2KCl.H^2O$	$Sn.Cl^2.2KCl.H^2O$	2	72 260	1.5663
			in wässerig. Lösung	
$SnCl^4$	$Sn.Cl^4$	4	127 250	1.3791
$SnCl^4$	$Sn.Cl^4$	4	157 170	1.7084
			in wässerig. Lösung	
$SnCl^4.2KCl$	$Sn.Cl^4.2KCl$	4	151 400	1.6409
$SnCl^4.2KCl$	$Sn.Cl^4.2KCl$	4	148 020	1.6042
			in wässerig. Lösung	
K^2Br^2	$K^2.Br^2$	2	190 620	4.132
K^2Br^2	$K^2.Br^2$	2	180 460	3.911
			in wässerig. Lösung	
Na^2Br^2	$Na^2.Br^2$	2	171 540	3.718
Na^2Br^2	$Na^2.Br^2$	2	171 160	3.710
			in wässerig. Lösung	
$Na^2Br^2.4H^2O$	$Na^2.Br^2.4H^2O$	2	180 580	3.914
$Na^2Br^2.4H^2O$	$Na^2.Br^2.4H^2O$	2	171 160	3.710
			in wässerig. Lösung	
K^2J^2	$K^2.J^2$	2	160 260	3.473
K^2J^2	$K^2.J^2$	2	150 040	3.252
			in wässerig. Lösung	
Na^2J^2	$Na^2.J^2$	2	138 160	2.9947
Na^2J^2	$Na^2.J^2$	2	140 600	3.0477
			in wässerig. Lösung	
$Na^2J^2.4H^2O$	$Na^2.J^2.4H^2O$	2	148 620	3.2215
$Na^2J^2.4H^2O$	$Na^2.J^2.4H^2O$	2	140 600	3.0477
			in wässerig. Lösung	
Cu^2J^2	$Cu^2.J^2$	2	32 520	0.704[illegible]
PbJ^2	$Pb.J^2$	2	39 800	0.8627
Ag^2J^2	$Ag^2.J^2$	2	27 600	0.6017
Au^2J^2	$Au^2.J^2$	2	−11 040	−0.2393
K^2Cy^2	$K^2.Cy^2$	2	130 700	2.833
K^2Cy^2	$K^2.Cy^2$	2	124 680	2.702[illegible]
			in wässerig. Lösung	
$ZnCy^2$	$Zn.Cy^2$	2	53 400	1.157[illegible]
Ag^2Cy^2	$Ag^2.Cy^2$	2	2 790	0.0604[illegible]
$Ag^2Cy^2.2KCy$ aq.	$Ag^2.Cy^2.2KCy$ aq.	2	15 780	0.342[illegible]
K^2O aq.	$K^2.O$. aq.	2	164 560	3.5[illegible]
Na^2O aq.	$Na^2.O$. aq.	2	155 260	3.365
Li^2O aq.	$Li^2.O$. aq.	2	166 520	3.609
BaO aq.	Ba. O. aq.	2	158 760 ?	3.441
SrO aq.	Sr. O. aq.	2	157 780	3.42
CaO aq.	Ca. O. aq.	2	149 260	3.235
Na^2O	$Na^2.O$	2	99 760 ?	2.162
Hg^2O	$Hg^2.O$	2	42 200	0.91[illegible]
Cu^2O	$Cu^2.O$	2	40 810	0.88[illegible]
Ag^2O	$Ag^2.O$	2	5 900	0.12[illegible]
BaO	Ba. O	2	124 240 ?	2.[illegible]
SrO	Sr. O	2	128 440	2.7[illegible]
CaO	Ca. O	2	130 930	2.8[illegible]
PbO	Pb. O	2	50 300	1.0[illegible]

Verbindung	Bildung	[illegible]	[illegible]	Elektromotorische Kraft
[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	0.36315
[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
$Zn(OH)^2$?	Zn, O, H^2O?	—	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	0.44284
[illegible]	[illegible]	2	[illegible]	0.43937
[illegible]	[illegible]	2	—	—
Hg[illegible]	Hg[illegible]	2	[illegible]	0.36611
Ag[illegible]	Ag[illegible]	2	[illegible]	0.11575
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	—	109 470	—
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
$CoSO^4$ aq.?	Co, O, SO^3 aq.?	—	[illegible]	—
$NiSO^4$ aq.?	Ni, O, SO^3 aq.?	—	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
$CuSO^4$ aq.?	Cu, O, SO^3 aq.?	—	[illegible]	—
Ag^2SO^4 aq.?	Ag^2, O, SO^3 aq.?	—	20 390?	—
$Al^2(SO^4)^3$ aq.?	Al^2, O^3, SO^3 aq.?	—	[illegible]	—
$Fe^2(SO^4)^3$ aq.?	Fe^2, O^3, SO^3 aq.?	—	74 990?	—
$2KNO^3$ aq.	K^2, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible]	—
$2NaNO^3$ aq.	Na^2, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible]	—
$2LiNO^3$	Li^2, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible]	—
$Ba(NO^3)^2$ aq.	Ba, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible] ?	—
$Sr(NO^3)^2$ aq.?	Sr, O, N^2O^5 aq.?	—	[illegible]	—
$Ca(NO^3)^2$ aq.	Ca, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible]	—
$Mg(NO^3)^2$ aq.	Mg, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible]	—
$Zn(NO^3)^2$ aq.	Zn, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible]	—
[illegible]	[illegible]	—	[illegible]	—
$Cd(NO^3)^2$ aq.?	Cd, O, N^2O^5 aq.?	—	[illegible]	—
$Co(NO^3)^2$ aq.?	Co, O, N^2O^5 aq.?	—	[illegible]	—
$Ni(NO^3)^2$ aq.	Ni, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible]	—
$Pb(NO^3)^2$ aq.	Pb, O, N^2O^5 aq.	—	[illegible]	—
$Cu(NO^3)^2$ aq.	Cu, O, N^2O^5 aq.	—	52 410	—
$Hg^2(NO^3)^2$ aq.	Hg^2, O, N^2O^5 aq.	—	47 990	—
$Hg(NO^3)^2$ aq.	Hg, O, N^2O^5 aq.	—	37 970	—
$2AgNO^3$ aq.	Ag^2, O, N^2O^5 aq.	—	16 780	—
$PbCO^3$	Pb, O, CO^2	—	72 880	—
$MgSO^4. K^2SO^4$	$MgSO^4. K^2SO^4$	—	3 300	—
$ZnSO^4. K^2SO^4$	$ZnSO^4. K^2SO^4$	—	4 140	—
$CuSO^4. K^2SO^4$	$CuSO^4. K^2SO^4$	—	20	—
$MnSO^4. K^2SO^4$	$MnSO^4. K^2SO^4$	—	[illegible]90	—
$MgSO^4. K^2SO^4. 6H^2O$	$MgSO^4. K^2SO^4. 6H^2O$	—	23 920	—
$ZnSO^4. K^2SO^4. 6H^2O$	$ZnSO^4. K^2SO^4. 6H^2O$		23 050	—
$CuSO^4. K^2SO^4. 6H^2O$	$CuSO^4. K^2SO^4. 6H^2O$	—	22 990	—
$MnSO^4. K^2SO^4. 4H^2O$	$MnSO^4. K^2SO^4. 4H^2O$	—	13 810	—
$HgCl^2. 2KCl. H^2O$	$HgCl^2. 2KCl. H^2O$	—	[illegible] 130	—
$HgBr^2. 2KBr$	$HgBr^2. 2KBr$	—	1 230	—
$HgJ^2. 2KBr$	$HgJ^2. 2KBr$	—	3 040	—
$SnCl^4. 2KCl$	$SnCl^4. 2KCl$	—	24 160	—
$SnCl^2. 2KCl. H^2O$	$SnCl^2. 2KCl. H^2O$	—	4 890	—

Bleibt nun bei einem derartigen Prozesse der Gesamtgehalt der Lösung auch konstant, so ändert sich doch der Konzentrationsgrad in verschiedenen Schichten zwischen den Elektroden; an der Kathode wird die Lösung verdünnter, an der Anode konzentrierter werden und zu Boden sinken. Das ist natürlich nicht ohne praktische Bedeutung, und so hat man dafür zu sorgen, dass der Elektrolyt stets durchgemischt wird; bei Laboratoriumsversuchen wird ein kleines Rührwerk oder ein indifferenter Gasstrom gute Dienste leisten, in der Technik wendet man die verschiedensten Vorrichtungen an, um den Elektrolyten in fortwährender Strömung zu erhalten oder ihn durch rotierende Elektroden oder andere Rührwerke stets gut durchzumischen.

Ist die Anode unlöslich, so wird die Spannung an derselben von vornherein bedeutend sein; sie steigt wesentlich durch das in diesem Falle unvermeidliche Auftreten von freiem Sauerstoff.

Diesen letzteren Uebelstand kann man dadurch beseitigen oder wenigstens herabmindern und so den darauf entfallenden Aufwand an elektrischer Energie sparen, dass man den Sauerstoff zu Oxydationen benutzt. Wo dies angängig ist, wie bei der Kupfergewinnung nach Siemens & Halske, wird man dadurch die in den Betrieb zurückkehrenden Anfangslaugen regenerieren; im anderen Falle wird man den Bädern gewisse Zusätze geben, welche den eigentlichen Reaktionsverlauf nicht stören und lediglich die Vernichtung des Sauerstoffs bewerkstelligen. Dazu sind namentlich organische Verbindungen geeignet wie Oxalsäure, Citronensäure etc., die durch den nascierenden Sauerstoff verbrannt werden. Freilich wird man so kostspielige Zusätze nur in analytischen Laboratorien oder in der Galvanostegie benutzen können, die Technik muss darauf bedacht sein, sowohl die Zusätze wie den Sauerstoff ökonomisch auszunutzen. Borchers[1]) empfiehlt dafür Kresolsulfonsäure, welche in bequemer Weise als Nebenprodukt elektrolytischer Prozesse Oxybenzoësäure, Chinone etc. liefert.

An der Kathode wird man gegebenen Falls für Reduktionsarbeit zu sorgen haben.

Man sieht hieraus, dass die zur Abscheidung eines Metalls aufzuwendende Arbeit nur einen Teil des nötigen Gesamtarbeitsaufwandes ausmacht; ein anderer Teil entfällt auf die Ueberwindung der Widerstände, besonders der Polarisation, und dieser ist ziemlich bedeutend. Dazu können sich als Verlustquelle elektrischer Energie noch sekundäre Erscheinungen abspielen.

Elektrolysiert man z. B. eine Lösung von Chlornatrium, so zerfällt dieses in Cl und Na; letzteres giebt mit Wasser Natriumhydroxyd und Wasserstoff; das Cl wirkt auf das Natron ein, und es entsteht Hypochlorit, es findet also eine Wiedervereinigung der durch die Stromarbeit getrennten Ionen statt.

Der Arbeitsaufwand für eine bestimmte Art der elektrolytischen Prozesse ist aus solchen Gründen nur empirisch zu ermitteln. —

Eine grosse Bedeutung für die Elektrochemie haben die Reaktionen, welche sich unter dem Einflusse der Wärmewirkung des elektrischen Stromes vollziehen und welche schon jetzt zur Darstellung einer grossen Reihe von Metallen und Metalllegierungen geführt haben. Es ist daher

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, p. 596.

wohl am Platze, einige für solche Zwecke konstruierte Öfen kurz zu beschreiben.

Der elektrische Schmelz- und Reduktionsofen von Grabau[1]) (Fig. 150 bis 153[2]) besteht aus einem feuerfesten Schmelztiegel a, dessen Deckel die negative Kohlenelektrode b trägt, und welcher zweckmässig in einen Behälter eingesetzt ist, der mit schlechten Wärmeleitern angefüllt ist. Das zu schmelzende Material d wird bei der in der Figur dargestellten Einrichtung in pulverförmigem Zustande verwendet und mittelst einer Pressvorrichtung f durch den Boden des

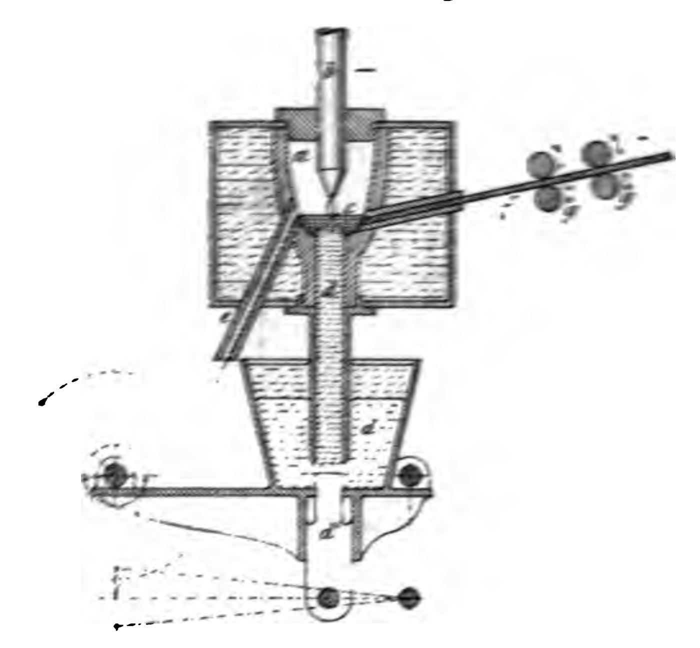


Fig. 150. Elektrischer Schmelz- und Reduktionsofen von Grabau.

Tiegels in geeignetem Masse kontinuierlich unterhalb des flüssigen positiven Poles c zugeführt. Das Schmelzgut fliesst durch das Rohr e ab. Die mit abfliessende Polmasse wird beständig durch den zugleich als Leitungsdraht dienenden Metallstab f ergänzt, welcher durch eine Zufuhrvorrichtung g in erforderlichem Masse in die flüssige Polmasse c vorgeschoben wird.

Der die Polmasse ergänzende Leitungsdraht f kann auch zusammen mit dem zu schmelzenden Materiale d inmitten desselben durch den Boden mit eingeführt werden.

Schliesslich kann das zu schmelzende Material auch in Stabform von der Seite her unterhalb oder gleichzeitig mit der Polmasse in den Tiegel a eingeführt werden.

Der sich beständig ergänzende Metallpol ist aber nur dann erforderlich, wenn die betreffenden Materialien auch im flüssigen Zustande nicht leitend sind; anderenfalls kann statt des metallischen Leitungs-

[1]) D.R.P. Nr. 44511, Kl. 40 vom 23. Nov. 1886.

[2]) Aus Vogel-Rössing, Handb. d. Elektrochem. u. Elektrometallurg. F. Enke, Stuttgart 1891.

rahtes auch ein Kohlestab
eten, welcher die Schmelzng des beigemischten Me-
lles einleitet und dadurch
n flüssigen, positiven Pol
hafft.

Wenn solche Stoffe ge-
hmolzen werden, die im
eschmolzenen Zustande den
trom leiten und somit den
estand des Lichtbogens si-
ıern, so wird die Einführung
ner besonderen leitenden
olmasse überflüssig, sofern
er Schmelztiegel selbst aus
nem leitenden Materiale be-
eht.

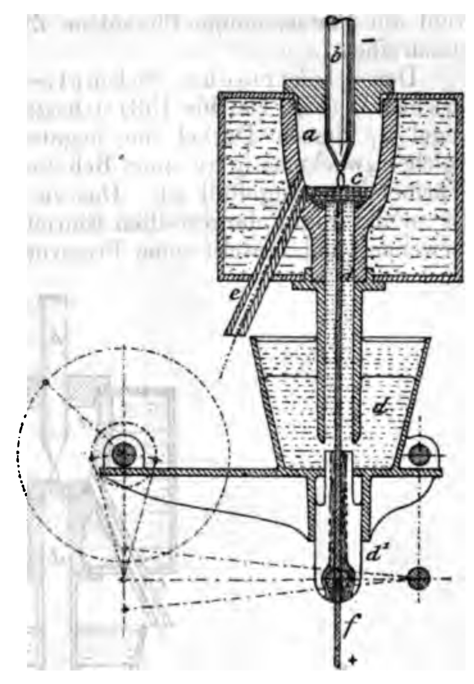


Fig. 151. Elektrischer Schmelzofen von Grabau.

Charakteristisch für diesen
fen ist, dass die Schmelzung
er Materialien nicht direkt
urch den Lichtbogen selbst
folgt, sondern innerhalb des
üssigen Poles unter der Ober-
äche und durch die Hitze
esselben; sowie dass das
chmelzgut nicht von oben
ı den Ofen gebracht, sondern entweder durch den Boden oder die
eitenwandung des Schmelztiegels hindurch zugeführt wird.

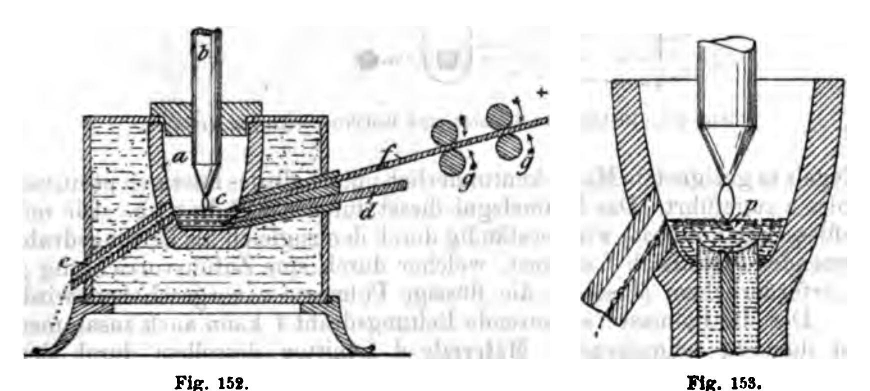


Fig. 152. Fig. 153.

Elektrischer Schmelz- und Reduktionsofen von Grabau.

Die Fig. 154 [1]) zeigt einen elektrischen Ofen von Menges, welcher
entuell gestattet, Schmelzung und Reduktion unter Druck vorzunehmen.
er teilweise im Durchschnitt gezeichnete Apparat ist nach Art der
ektrischen Lampen eingerichtet, wobei der Mechanismus zur Be-

[1]) Vogel-Rössing, Elektrochemie und Elektrometallurgie. Enke, Stuttgart
91. D.R.P. Nr. 40354, Kl. 12 vom 16. Jan. 1886.

wegung der einen Elektrode ab oberhalb derselben in einem Schutzkasten ff angebracht ist, während die andere Elektrode cd fest ist.

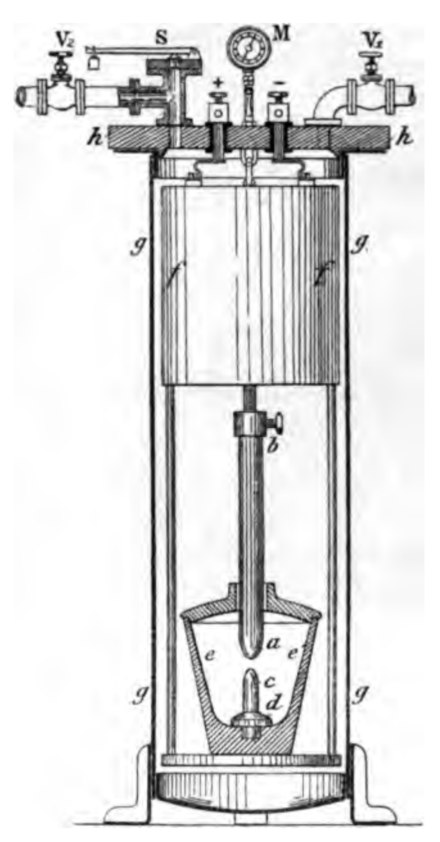


Fig. 154. Elektrischer Ofen von Menges.

Der Schmelztiegel ee ist aus Graphit oder feuerfestem Thone mit einem Deckel aus feuerfestem Thone.

Die Elektrode cd ist aus harter Kohle gefertigt, ab ist aus Kohle und dem zu reduzierenden Oxyde bestehend gedacht.

Will man unter hohem Druck arbeiten, was bei flüchtigen Substanzen von Vorteil ist, so setzt man den ganzen Apparat in einen Kessel gg ein, indem man ihn z. B. an den Deckel hh hängt, so dass man ihn nach Abschrauben dieses Deckels mit demselben leicht abheben, neue Elektroden einsetzen und die dargestellte Substanz ee aus dem Tiegel herausnehmen kann.

Auf dem Deckel sind die gewöhnlichen Armaturen für Kessel, die unter Druck stehen, angebracht.

Bei sehr flüchtigen Substanzen muss der Tiegel durch eine Retorte mit Vorlage ersetzt werden. oder man teilt den Tiegel durch eine horizontale Scheidewand in zwei Teile.

Der elektrische Ofen von Moissan besteht aus zwei aufeinander liegenden Platten von gebranntem Kalk, deren untere auf ihrer oberen Seite mit einer Furche zur Aufnahme der aus Kohle bestehenden Elektroden versehen ist und in der Mitte eine kleine Vertiefung hat, welche als Tiegel dient, oder in welche man ein Kohletiegelchen stellt.

Sollen Oxyde reduziert oder Metalle geschmolzen werden, so benutzt man grössere Oefen und versieht die obere Platte in der Mitte mit einer senkrechten Durchbohrung, durch welche der Tiegel zeitweilig beschickt wird.

Unter Anwendung eines Flammbogens von 450 Amp. und 70 Volt wird eine Temperatur von ca. 3000° erreicht.

Der elektrische Ofen von Chaplet ist in Fig. 155 und 156[1]) abgebildet. Derselbe besteht aus zwei Hauptteilen, dem unteren a und dem oberen b, die durch einen Kitt verbunden sind. Der untere Teil enthält den Sammeltrichter e, der durch Gleiten, Rollen oder Drehen

---

[1]) D.R.P. Nr. 77896 vom 19. Jan. 1894; Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1. p. 366.

on seinem Platze bewegt werden kann, dass er durch einen anderen rsetzen ist.

Es kann auch die ganze Ofensohle als Sammeltrichter ausgehöhlt und der obere Teil des Ofens so eingerichtet werden, dass man auf einen anderen Sammeltrichter setzen kann.

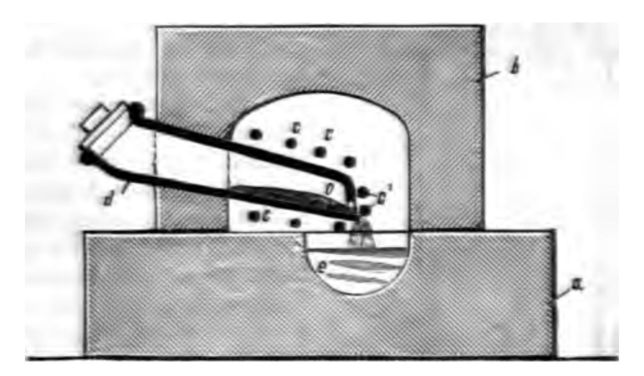


Fig. 155. Elektrischer Ofen von Chaplet.

Das eigentliche Ofengewölbe wird von dem oberen Teile b ge-et; er nimmt die Muffelrohre und die beweglichen Elektroden auf.

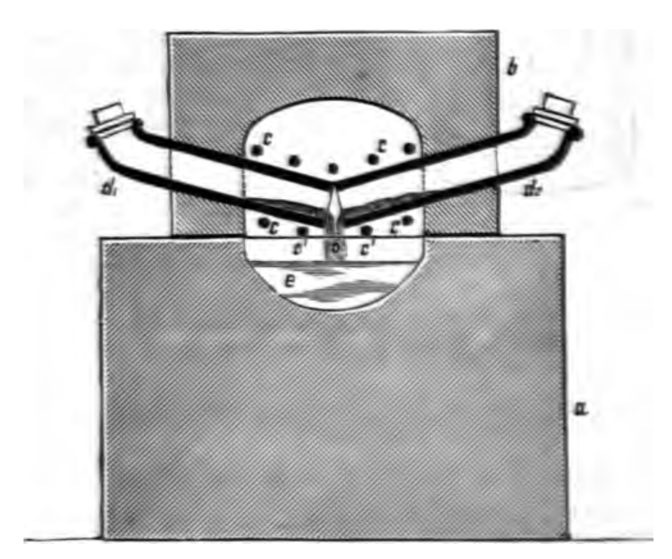


Fig. 156. Elektrischer Ofen von Chaplet.

Muffelrohr ist genügend geneigt und besitzt an seinem unteren e eine Oeffnung O, durch den die Schmelze in den Sammeltrichter st (Fig. 155).

Das Muffelrohr kann auch doppelt gestaltet zur Anwendung men, wie es Fig. 156 zeigt.

Elektroden c in genügender Anzahl und verschiedener Anordnung erhitzen die Rohre d oder d_1, d_2 und so die in den Ofen vordringende Masse.

Die Elektroden e_1, e_2 ... sind besonders angeordnet, damit der Lichtbogen, der zwischen ihnen spielt, nahe der Ausflussöffnung der

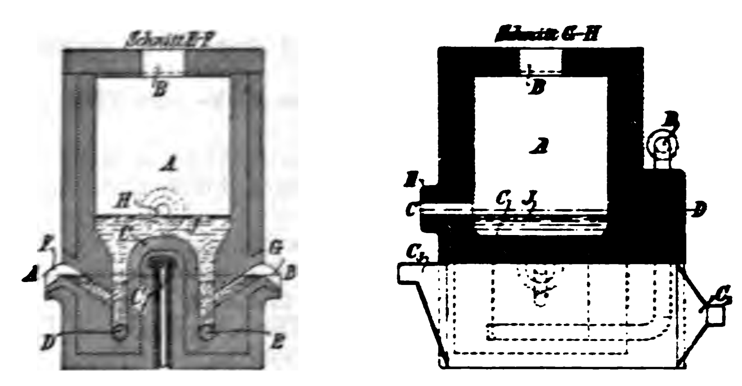


Fig. 157. Elektrischer Ofen von de Laval. Fig. 158.

geschmolzenen Masse überspringt, so dass der Ausfluss mit Leichtigkeit sich vollzieht.

Schliesslich sei noch der elektrische Ofen von de Laval [1] [2]) angeführt, welcher zum Ueberhitzen und Schmelzen von Metallen u. dergl.

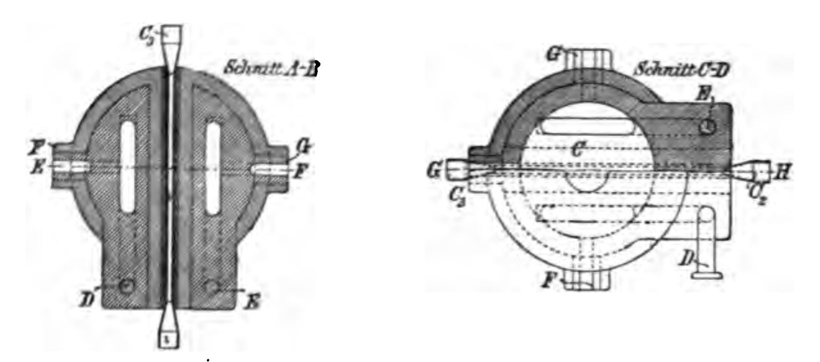


Fig. 159. Elektrischer Ofen von de Laval. Fig. 160.

dienen soll, und der in Schweden versuchsweise zum Schmelzen von Eisen in Betrieb genommen ist.

In Fig. 157 bis 160 [2]) bezeichnet A den Ofen, in welchen man, wenn es sich z. B. um Schmelzen von Eisen handelt, durch das Loch B Eisenschwamm einführen kann. Im unteren Teile des Ofens befindet sich eine Brücke C aus feuerfestem Materiale, die sich quer über den Ofen erstreckt und an deren beiden Seiten die mit einer Elektricitätsquelle verbundenen Elektroden D und E angebracht sind. Diese be-

[1]) D.R.P. Nr. 80 462.

[2]) *Zeitschr.* f. angew. Chemie 1895, p. 318.

stehen im vorliegenden Falle aus Eisenstangen, welche am Boden des Ofens in die Höhlung zwischen der Brücke C und der Ofenwand eingeführt sind. F und G sind zwei Metallablässe, welche als Ueberfälle eingerichtet sind, so dass das Metall abfliesst, wenn es eine gewisse Höhe erreicht hat. H ist ein Loch in der Ofenwand und hat den Zweck, den geschmolzenen, wenig leitenden Elektrolyten auf gleicher Höhe zu halten. Als Elektrolyt verwendet man dabei magnetisches Eisenerz.

Handelt es sich um das Schmelzen von Zink- oder Bleierzen, so ist Schwefeleisen anzuwenden.

Die Brücke C ist hohl und durch die Höhlung derselben führt eine Kühlvorrichtung C^1, welche bei C^2 die Kühlflüssigkeit empfängt und bei C^3 abgiebt.

Durch eine Oeffnung B im Deckel des Schachtes A wird zur Inbetriebsetzung des Ofens der Elektrolyt J in geschmolzenem Zustande eingegossen, indem gleichzeitig die Pole D und E in einen hinreichend starken Stromkreis eingeschlossen werden. Der Widerstand des Elektrolyten muss so gross sein, dass letzterer durch die entstehende Wärme auf Schmelztemperatur erhalten bleibt.

Um einer Zersetzung des Elektrolyten vorzubeugen, werden Wechselströme angewendet.

Das in den Ofen gebrachte, schwammige Metall sinkt, wenn es schwerer als der Elektrolyt ist, in diesem unter und sammelt sich in den beiden Polräumen, bis es eine genügende Höhe erreicht hat, um bei F oder G abzufliessen.

Der Elektrolyt bezw. die Schlacke wird durch die Form H auf gleichbleibender Höhe erhalten.

Ist das zu schmelzende, oder bei Verwendung von Gleichstrom elektrolytisch abzuscheidende Metall leichter als der Elektrolyt, so wird die Kühlbrücke von oben in den Ofen eingehängt. Ausserdem wird die ganze Konstruktion so geändert, dass der Ofen die umgekehrte Gestalt des beschriebenen erhält.

Wasserstoff, H = 1.

Dass Wasser, welches durch Zusatz von Säuren, Basen oder Salzen leitend gemacht ist, durch den elektrischen Strom in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird, ist ebenso bekannt, wie dass diese beiden Gase durch den elektrischen Funken wieder zu Wasser vereinigt werden können. Die mannigfachen Apparate, welche zur Zersetzung des Wassers und zum Auffangen des Knallgases bezw. der einzelnen Bestandteile im Laboratorium dienen, sind jedem geläufig, so dass darüber kein Wort verloren zu werden braucht. Die Fortschritte in der Elektrochemie haben aber zu Versuchen geführt, den Wasserstoff — und den gleichzeitig entstehenden Sauerstoff — im grossen durch Elektrolyse von Wasser herzustellen. Davon soll hier einiges berichtet werden.

Im Jahre 1888 hat Dmitri Latchinoff in St. Petersburg ein deutsches Patent[1]) erhalten zur „Gewinnung von Wasserstoff und

[1]) D.R.P. Nr. 51998 vom 20. Nov. 1888.

Sauerstoff auf elektrolytischem Wege". Der Wasserstoff sollte zum Füllen von Luftballons verwendet werden.

Um die Rentabilität eines solchen Verfahrens darzuthun, argumentiert Latchinoff folgenderweise:

Als Elektricitätsquelle kann man sich einer Gleichstrommaschine beliebiger Konstruktion bedienen; es sei eine Maschine angenommen, welche einen Strom von 600 Amp. und 100 Volt liefert und welche durch einen Motor von 100 Pferdekräften getrieben wird. Der Strom dieser Maschine wird durch eine Folge von Reservoirs oder elektrolytischen Bädern (s. u.) geleitet, um hier die Wasserzersetzung zu veranlassen. Da die Zersetzung des Wassers 1 ½ Volt erfordert, so könnte man 73 elektrolytische Bäder in Hintereinanderschaltung anwenden; in Anbetracht der Steigerung der Polarisation bei sehr starken Strömen und des Flüssigkeitswiderstandes selbst ist es indessen zweckmässiger den Strom nur durch 44 Bäder zu leiten, so dass auf jedes derselben 2 ½ Volt entfallen.

Aus Versuchen hat sich ergeben, dass man die Zersetzung des Wassers leicht durch einen Strom bewirken kann, der pro Quadratdecimeter Elektrodenfläche eine Dichte von 14 Amp. erreicht. Aus diesem Grunde kann man bei Elektroden von 3 dcm Breite und 5 dcm Höhe einen Strom von 200 Amp. durch das Wasser leiten; da aber die Maschine 600 Amp. liefert, so kann man den Strom durch drei parallel geschaltete Reihen von Zellen leiten, von denen jede deren 44 enthält, also im ganzen durch 132 Zellen. In diesem Falle fliesst durch jede Gefässreihe ein Strom von 200 Amp., und die Gesamtmasse der innerhalb 24 Stunden entwickelten Gase ist

Wasserstoff $132 \times 2 = 264$ cbm
Sauerstoff $132 \times 1 = 132$ „

Zur Füllung eines Ballons sind 640 cbm Wasserstoff erforderlich, deren Herstellung 60 Stunden erfordert.

Die vollständige Unterhaltung einer Dampfmaschine kostet nun (in St. Petersburg) ca. 20 Centimes pro Stunde und Pferdekraft; zur Darstellung von 640 cbm Wasserstoff und 320 cbm Sauerstoff sind demnach für mechanische Arbeit 1160 Francs aufzuwenden.

Die übrigen Ausgaben: Ueberwachung der elektrischen Einrichtung, Verzinsung und Amortisation von 4800 Francs monatlich zugerechnet, giebt eine Totalausgabe von 1560 Francs.

Die Zellen für die elektrolytischen Bäder werden aus Thon, Glas, Porzellan oder einem anderen nicht leitenden Stoffe hergestellt. Sie können z. B. 32 cm lang, 60 cm hoch und 10 cm tief sein. Sie werden entweder mit schwacher Schwefelsäure (von 10 bis 15 %) oder mit 10%iger Natronlauge so weit gefüllt, dass die Elektroden davon bedeckt sind. Im ersteren Falle verwendet man zwei Kohlekathoden und eine dazwischen gehängte Bleianode. Im zweiten Falle bestehen die drei Platten aus Eisenblech und haben entweder glatte Seiten oder sind mit vertikalen Riffen versehen, an denen die Gasbläschen leicht in die Höhe steigen; an Stelle von Blech verwendet man in gewissen Fällen vorteilhaft Drahtgaze (Drahtgewebe, Drahtgeflecht).

Eine Seite der Batterie erhält eine Nase, in welcher der *Wasserstand beob*achtet werden und durch welche ein Nachfüllen von Wasser

ıp. Aetznatronlösung stattfinden kann. Letzteres ist nötig, um die ›nzentration zu erhalten, die mittelst Aräometers kontrolliert wird.

Zur Sammlung der Gase ist der obere Teil der Zersetzungswanne t einer Glocke bedeckt, die in drei Teile geteilt ist und deren Ränder die Flüssigkeit eintauchen. Um eine Vereinigung der abgeschiedenen se zu verhindern, werden Ebonitrahmen, die mit einem Asbestgewebe erzogen sind, eingehängt. Es könnte auch an Stelle des Asbestwebes Pergamentpapier zur Verwendung gelangen, auch Segeltuch d Filz, wenn sie alle Monate zwei- bis dreimal ausgewechselt ırden.

Diese Zersetzungswannen haben nur den Uebelstand, dass sie bei össeren Dimensionen leicht brechen; deshalb wendet Latchinoff uerdings[1]) Wannen an, bei welchen das äussere Gefäss aus Metall und zugleich als Kathode fungiert.

Dieselbe besteht so aus einem viereckigen Kasten aus Guss- oder hmiedeeisen, der oben eine kleine Erweiterung hat, in welche die ocke gut passend hineingeht. Der rechte schmale Rand des Kastens in der Mitte abgebogen und bildet eine Nase, aus welcher überıüssige Flüssigkeit ablaufen kann. Das einzelne Gefäss steht auf ›r Isolierfüssen; die ganze Batterie auf niedrigen Bänken.

Als Anode dient ein Eisenblech, umgeben von einem mit ihm rbundenen Kasten, der oben und unten aus zwei Ebonitrahmen, die t Ebonitstäben verbunden sind, besteht. Die Ebonitstäbe sind von ssen mit Pergamentpapier umwickelt, so dass ein dicht geschlossener ısten entsteht, der nur oben offen ist, so dass allein der Sauerstoff in › innere Kammer der Glocke gelangen kann.

Am oberen Teile der Anode ist ein biegsamer Leitungsdraht anlötet, der durch die Nase hervorsteht, die zur Isolierung dick lackiert er mit Kautschuk gefüttert sein muss.

Die zum Auffangen der Gase bestimmte Glocke ist in zwei Teile teilt, einen inneren und einen äusseren, mit je einem Ableitungshre; die Glocke ist von der Wanne nicht isoliert, daher muss der tere Teil der inneren Kammer bis zur Flüssigkeitsoberfläche mit ›onit oder Schiefer belegt sein, damit sich nicht an den inneren andungen auch Wasserstoff entwickelt, welcher den Sauerstoff vereinigen würde.

Die Wanne wird mit 10- bis 15%iger Natronlösung, die von rbonat möglichst frei ist, gefüllt.

Die Grösse der Wanne entspricht der aufgewendeten Stromstärke. ır 300 Amp. soll man eine Anode von 90 cm Höhe und 50 cm Breite hmen, also eine Fläche von 2×45 qdm. In diesem Falle müssen › inneren Dimensionen der Wanne sein $50 \times 100 \times 11 = 60$ l.

Die einzelnen Wannen sind in einfacher Weise zur Batterie vernden.

Die gewonnenen Gase, Wasserstoff und Sauerstoff, passieren eine hwefelsäure-Trockenkammer, in denen sie gleichzeitig von mitgesenem Alkali befreit werden, und gelangen dann zum Gasometer.

Die Trockenkammer ist ein länglicher Kasten mit abgerundetem ›den und einer Scheidewand; diese teilt den Kasten in zwei nach

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechnik 1894, p. 338, 364 u. 382.

oben voneinander abgeschiedene Räume, geht aber nicht ganz bis zum Boden herab, so dass das Gas gezwungen ist, durch eine hier angebrachte Schicht von mit Schwefelsäure getränkten Bimssteinstücken hindurchzugehen, wodurch es nicht nur getrocknet, sondern auch gleichzeitig von Alkali befreit wird.

Diese Gasometer sind in der Regel mit Gegengewichten versehen, so dass in den Rohrleitungen kein Druck vorhanden ist; oder sie sind sogar so gestellt, dass der darin herrschende Druck etwas niedriger als der Atmosphärendruck ist, so dass das Gas leicht angesaugt wird.

Wenn durch irgend einen Umstand in der Batterie eine Erhöhung des Gasdruckes eintritt, so wird natürlich das Niveau in der Glocke herabgedrückt und Flüssigkeit läuft bei der Nase aus. Daher muss man, um einmal eine Zerstörung der Wannen durch die alkalische Lösung und dann auch Kurzschlüsse zu vermeiden, durch eine Rinne für das Auffangen und Ableiten der Flüssigkeit Sorge tragen.

Gleichzeitig ist auch eine Alarmvorrichtung angebracht; dieselbe besteht aus einem Quecksilbermanometer, dessen Metall mit dem einen Pole einer Klingelbatterie konstant verbunden ist, während der andere Pol mit einem eingeschmolzenen Platindraht in Verbindung steht, der bei äusserer Druckerhöhung mit dem innen steigenden Quecksilberfaden in Berührung kommt und dadurch Kontakt herstellt.

Das getrocknete Gas wird komprimiert.

Für Arbeiten in kleinerem Masstabe wendet Latchinoff einen ca. 2 m langen paraffinierten Holzkasten an, der durch eiserne, nahe bei einander befindliche, hermetisch eingefügte Elektrodenplatten in eine Reihe von Zwischenräumen geteilt ist.

In den Kammern befinden sich kurze, nicht leitende Scheidewände, deren obere Ränder im Niveau des Kastendeckels sind und von deren unteren Rändern Pergamentpapierblätter herabhängen. Die ganze Batterie wird bis zu zwei Drittel des Inhalts gefüllt und mit einem dicht schliessenden Holzdeckel verschlossen. Die beiden äusseren Eisenplatten sind mit der Stromzuleitung in Verbindung; alle dazwischen liegenden Eisenplatten fungieren auf der einen Seite als Anode, auf der anderen als Kathode; ein solcher Apparat von ca. 40 Elektroden verbraucht bei einer Fläche der Elektroden von 7 × 10 cm ca. 5 bis 7 Amp.

Die Betriebskosten mit diesem neuen Apparate rechnet Latchinoff wie folgt aus.

Er hat einen 50pferdigen Motor und eine damit getriebene Dynamomaschine von 110 Volt und 300 Amp.; ferner 40 Wannen von 1,4 m Höhe, die in zwei Reihen aufgestellt sind und einen Raum von 5 m Länge und 1,5 m Breite einnehmen.

Zur Füllung der Batterie braucht man 2400 l Lösung, welche 240 kg Aetznatron enthält. Zum Trocknen des Gases und zur Neutralisation des mitgerissenen Alkali braucht man für etwa 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff praktisch ca. 2 kg Schwefelsäure.

Die 50pferdige Dynamomaschine von 300 Amp. und 110 Volt liefert 2,75 cbm Sauerstoff und 5,5 cbm Wasserstoff pro Stunde, also 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff in 36 Stunden, wobei

150 l Wasser zersetzt werden, die von Zeit zu Zeit nachgegossen werden müssen.

Dafür berechnen sich folgende Betriebskosten:

1.	50 HP à 4 Kopeken in 36 Stunden	72,0 Rubel
2.	Verbrauchtes Aetznatron	0,1 „
3.	Verbrauchte Schwefelsäure	0,1 „
4.	200 l Wasser und Gips für die Trockenkammer	0,2 „
5.	Montage der Einrichtung; 3 bis 4 Arbeitstage	2,0 „
6.	Beaufsichtigung der Elektrolyse während 36 Stunden	5,0 „
	Zusammen	79,4 Rubel

so dass 1 cbm Sauerstoff und 2 cbm Wasserstoff auf etwa 80 Kopeken zu stehen kommen; allerdings ist dabei die Amortisation und Verzinsung des Anlagekapitals nicht in Rechnung gezogen.

Die Anordnung, wie sie Latchinoff getroffen, ist mehrfach von anderen Seiten mit geringen Abänderungen wiederholt worden.

Die nebenstehende Abbildung zeigt einen Apparat zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff von Bell (Fig. 161)[1]. Auf der Unterlage p stehen konzentrisch zu einander zwei schmiedeeiserne Hohlkörper c und c_1 von beliebig geformtem — hier cylindrisch angenommenem — Querschnitte; der äussere derselben ist durch die nicht leitende Fassung f vom inneren isoliert und oben durch den hermetisch schliessenden Deckel d abgedeckt, durch dessen Mitte von oben ein trichterförmiges Gefäss g mündet, in das von unten ein konisches Rohr r aufsteigt. In der Mitte zwischen den Hohlkörpern hängt das Asbestgewebe s, welches in seiner Längsrichtung von oben nach unten mit beliebig gewählten kapillaren Stofffasern, Leinen, Baumwolle etc. durchzogen ist. Das untere Ende des Asbestmantels wird an die isolierende, den inneren Hohlkörper umschliessende Hartgummifassung

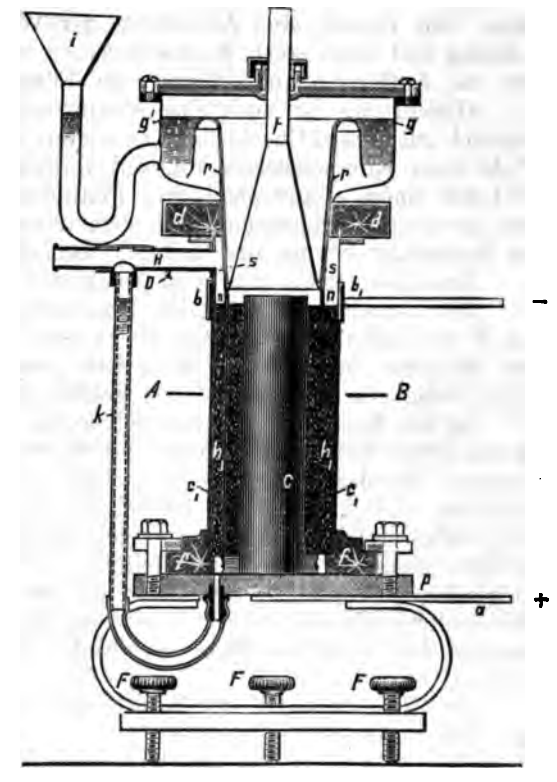


Fig. 161. Wasserzersetzungsapparat von Bell.

[1]) Engl. Pat. Nr. 78 146 vom 31. Okt. 1893; Zeitschr. f. Elektrotechnik und Elektrochemie 1, p. 429.

angebunden, während das obere Ende über das Rohr r gestülpt ist. Das Gefäss g ist oben mit einer hermetisch schliessenden Platte bedeckt, in deren Mitte ein durch eine Stopfbüchse (in der Zeichnung durch Kautschukring dargestellt) abgedichtetes, nach unten sich erweiterndes Rohr t eingesetzt ist, das bis nahe zum oberen Rande des Hohlkörpers c hinabreicht. Der äussere Hohlkörper c_1 ist oben mit einer Düse D versehen, über deren Ende ein Kautschukrohr geschoben werden kann, wie über das obere Ende von t; weiter umfasst ihn auf der äusseren Fläche oben ein kupfernes Band b, dessen Verlängerung mit dem einen Teile der Stromleitung verbunden wird, während der andere Zweig derselben an den Kupferstreifen a anschliesst und durch diesen, sowie durch die Platte p mit dem inneren Hohlkörper c in leitende Verbindung gebracht wird. Die beiden Hohlräume h und h_1 werden mit zerstückeltem Flusseisen oder irgend einem fein zerteilten,

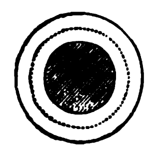


Fig. 161 a.

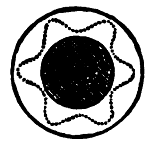


Fig. 161 b.

Zum Wasserzersetzungsapparat von Bell.

guten Leiter etwa bis zur Höhe n ausgefüllt, welcher die Eigenschaft besitzt, durch den Elektrolyten nicht angegriffen zu werden. Durch diese Auffüllung werden c und c_1 mit dem dazwischen hängenden Mantel s leitend verbunden.

Die beiden Hohlkörper einschliesslich Auffüllungen stellen die Anode und Kathode vor.

Man kann auch, statt h und h_1 mit leitendem Materiale in feiner Verteilung zu füllen, den Asbestmantel zwischen zwei enge Stahldrahtwindungen, die mit der Stromleitung in Verbindung stehen, einklemmen. In diesem Falle ist der innere Hohlkörper c überflüssig und der äussere c_1 dient nur noch als Gefässwand des Zersetzungsapparates.

Die direkte Berührung von Kathode und Anode mit dem Asbestmantel lässt sich durch die verschiedensten Konstruktionen erreichen, welche alle den sich entwickelnden Gasen freien Abzug gewähren müssen.

Durch den mit g syphonartig verbundenen Trichter i wird der Elektrolyt — eine 15 %ige Natronlauge — so lange eingegossen, bis derselbe über den Rand von r tritt und den Asbestmantel befeuchtend, an diesem herab in das Innere des Apparates rieselt. Nach Durchfeuchtung des Asbestes, saugt dieser durch Kapillarwirkung aus dem Gefässe gg die Flüssigkeit gleichmässig nach; die nicht zersetzte überschüssig zugesetzte Flüssigkeit steigt durch das seitliche, mit dem Innern des Apparates syphonartig verbundene, gläserne Rohr h in die Höhe, schliesst den Zersetzungsraum nach aussen ab und gestattet dabei gleichzeitig die Beobachtung des Zersetzungsvorganges.

Durch Regulierung des Flüssigkeitsstandes im Gefässe gg kann man die der Zersetzung des Elektrolyts entsprechende Berieselung des Asbestmantels erzielen.

)ie Konzentration der Natronlauge wird durch Nachgiessen von ɜr oder verdünnter Natronlösung konstant erhalten.

ʳür Laboratorien, Platinschmelzen etc., die Wasserstoff, Sauerstoff und gas gebrauchen, haben Siemens und Obach einen Zersetzungs- at konstruiert, der durch g. 162 erläutert wird[1] [2]. n gusseisernen Gefässe a, ıit einer Wärmeschutz- A umgeben ist, steht nem Porzellanuntersatze Anode f, welche als ler aus Eisen verwendet der mit Eisenstäben e e tromzuleitung versehen Die Kathode bildet ein ɪr Eisencylinder g, der ii mit dem negativen verbunden ist und zur ꞅung auf Erhöhungen r r Zwischen beiden Elek- ı befindet sich ein Cy- aus Metallgewebe, der r Haube c befestigt ist ur Trennung der Gase er wird unten durch 'honplatte k in seiner ng gehalten.

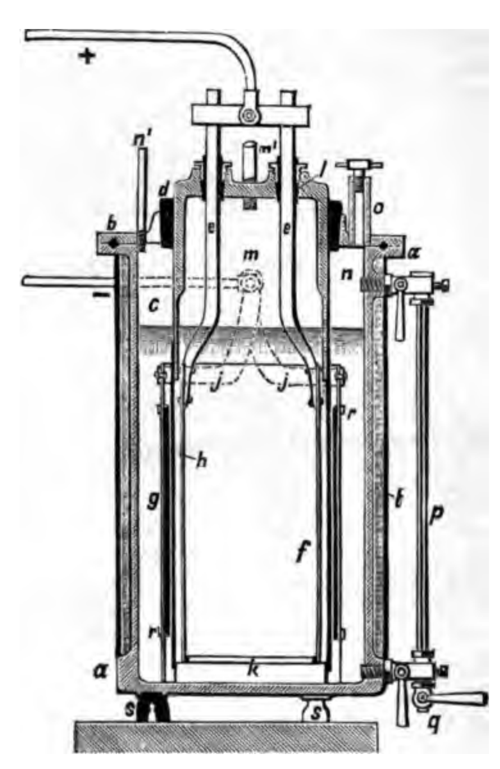


Fig. 162.
Wasserzersetzungsapparat von Siemens und Obach.

ls Elektrolyt wird eine rige Aetzalkalilösung ndet. Sauerstoff und ɜrstoff entweichen durch ɪzw. n_1, während durch verbrauchte Wasser er- wird. Der Flüssigkeits- wird an dem Rohre p beobachtet; derselbe darf nicht unter den ɜn Rand von c sinken. Durch den Hahn q kann Entleerung des ɜes stattfinden.

)er ganze Apparat steht auf isolierenden Porzellanfüssen. Als Haupt- ge des Apparates werden grosse Dauerhaftigkeit und geringer innerer rstand hervorgehoben.

Chlor, Cl = 35,37.

Unterchlorigsaure Salze; Bleichflüssigkeiten.

Bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkalichloriden wird neben Alkali in grossen Mengen Chlor erzeugt, welches in gewöhnlicher ː zur Herstellung von Chlorverbindungen dienen kann und in der auf Chlorkalk oder auf flüssiges Chlor verarbeitet wird. Es

) Engl. Pat. Nr. 11973 von 1893; Lum. électr. 1894, p. 378.
) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1, p. 102.

lässt sich aber die Elektrolyse auch so leiten, dass das Alkalichlorid zu Hypochlorit und Chlorat wird u. s. w. Beide entstehen dabei nebeneinander, jedoch, je nach den Bedingungen, in sehr verschiedenen Verhältnissen (s. darüber Kaliumchlorat); für die Bildung des Hypochlorits in den Lösungen giebt es einen Grenzwert, welcher 12,7 g bleichendes Chlor in einem Liter Lauge entspricht; sobald diese Grenze erreicht ist, bewirkt weitere Stromzufuhr das Entstehen von Chlorat [1].

Die grossen Mengen Chlor, welche bei der Elektrolyse von Alkalichloriden entstehen, haben zu Versuchen geführt, das Chlor zur Darstellung von Salzsäure zu verwenden, indem man es, mit Wasserdampf gemischt, über schwach rotglühenden Koks oder Holzkohle leitet:

$$C + H^2O + Cl^2 = 2HCl + CO$$

$$C + 2H^2O + 2Cl^2 = 4HCl + CO^2.$$

Doch kann auch umgekehrt Salzsäure auf Chlor elektrolytisch verarbeitet werden. Reine Salzsäure liefert bei der Elektrolyse aber nur dann reines Chlor an der Anode, wenn die Säure mehr als 23% HCl enthält. Bei Anwendung von schwächerer Säure entsteht immer ein Gemenge von Chlor und Sauerstoff [2]. Es sinkt die Ausbeute an Chlor bei abnehmender Konzentration mehr und mehr, so dass bei einem Gehalte der Säure von ca. 7% HCl die Ausbeute nur noch etwa 70% der der Stromstärke entsprechenden Chlormenge beträgt. Bei einem Gehalte von 3% HCl beträgt diese Stromausbeute nur noch etwa 50%.

G. v. Knorre und Pückert haben nun gefunden, dass der Zusatz von Salzen, welche Hypochlorite bilden können, z. B. Chlornatrium, zu so dünnen Säuren veranlasst, dass die Ausbeute an reinem Chlor dieselbe wird wie aus konzentrierter Salzsäure; es entsteht alsdann nämlich primär Hypochlorit, das hierauf durch die verdünnte Säure unter Chlorentbindung zerlegt wird. Wird der Prozess so geleitet, dass die Flüssigkeit nach der Elektrolyse noch etwas freie Säure enthält, so bleibt die ursprünglich angewendete Menge Chlornatrium etc. stets erhalten.

Das Verfahren, welches unter Nr. 83565 im Deutschen Reiche patentiert worden ist, arbeitet ohne Diaphragma.

Nach Knorre und Pückert ist das englische Patent Nr. 2265, nach welchem aus ähnlichem Grunde der zu elektrolysierenden Salzsäure Eisenchlorid oder Kupferchlorid zugesetzt wird, wenig verheissungsvoll, da die beiden Zusätze keine Hypochlorite zu bilden vermögen.

Die Bildung von unterchlorigsauren Salzen auf elektrolytischem Wege wird nun häufig bereits zur Herstellung von Bleichflüssigkeiten praktisch angewendet. Da es sich herausgestellt hat, dass dieselben, frisch hergestellt, eine ungleich energischere Wirkung auf Farbstoffe aller Art haben, als Chlorkalklösungen von gleichem Gehalte an wirksamem Chlor.

---

[1] Oettel, Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1, p. 358.
[2] Bunsen, Pogg. Ann. Phys. Chem. 100, p. 64.

Das Bleichen mit Hilfe der Elektricität ist durchaus nicht neu; schon 1820 bleichte Brand Kalico zwischen 2 Platinplatten, aber erst in neuerer Zeit findet der Prozess häufigere Anwendung.

1883 stellten Lidoff und Tichomiroff[1]) durch Einwirkung des galvanischen Stromes auf die Lösung der Chloride der Alkalien und des Calciums eine stark bleichend wirkende Flüssigkeit her, die sie zum Bleichen von Baumwolle, Hanf und Flachs verwendeten.

In demselben Jahre trat auch Hermite mit seinen alsdann ununterbrochen fortgesetzten Versuchen in die Oeffentlichkeit[2]).

In der Papierfabrikation findet das elektrische Bleichverfahren von Hermite[3]) Anwendung. Nach demselben wird ein Gemisch von Magnesiumalkalichlorid und frisch gefällter Magnesia bezw. eine Mischung von Chlormagnesium, Chlorcalcium und Magnesiumhydroxyd in Wasser in fünf übereinander angeordneten Bütten zersetzt[4]). Als Kathoden dienen runde Zinkscheiben, die auf einer Zinkwelle senkrecht stehen und parallel zu einander angeordnet sind; die Anoden bestehen aus Platingaze in Bleirahmen mit Ebonitfassung. Während der Elektrolyse wird die Zinkwelle und damit die Scheiben in Rotation versetzt, so dass die Flüssigkeit zwischen den Elektroden in eine sehr heftige wirbelnde Bewegung versetzt wird. Ausserdem wird die Lösung durch eine Centrifugalpumpe mit ziemlicher Schnelligkeit durch die in Serie geschalteten Elektrolyseure hindurchgetrieben, so dass die Mischung des Elektrolyts sorgfältig vorgenommen wird.

Um das an der Kathode sich niederschlagende Kalkhydrat resp. Magnesiumhydrat, welches isoliert und dadurch den inneren Widerstand des Apparates erhöht, fortzuschaffen, sind an die Zinkplatten festliegende Messer angelegt, welche jene Schichten abkratzen. Es wird dadurch indessen der Absatz der Hydratkruste nur verzögert, nicht aber verhindert, so dass ein jeweiliges Herausheben und Reinigen der Scheiben unerlässlich ist.

Fig. 163 giebt eine schematische Skizze des Elektrolyseurs[5]).

Die unten aus der letzten Bütte abfliessende Flüssigkeit geht in die Bleichtrommel, der Papierbrei wird abgepresst und die Flüssigkeit wieder zurückgepumpt. Der Prozess ist kontinuierlich.

Das Verfahren ist von der Stjerns-Aktiengesellschaft in Stjernfors bei Uddeholm in Schweden zum Bleichen von Sulfitcellulose in Anwendung gebracht worden; seit 5 Jahren werden täglich 1750 kg Zellstoff auf diese Weise gebleicht, und zwar werden für je 100 kg Cellulose 11 kg Kochsalz zersetzt. Zum Antriebe der Dynamomaschinen dienen im ganzen 75 Pferde Wasserkraft. Nach Mitteilungen der Fabrikleitung kommt das Bleichen nach dieser Methode viel billiger zu stehen als mit Chlorkalk.

In der Normandie bleicht Hermite auch Baumwolle.

Besonders thätig auf den Gebieten der Bleicherei ist Kellner, welcher eine Reihe von Bleichverfahren ersonnen und ausgeführt hat.

---

[1]) D.R.P. Nr. 30 790; 32 103; 48 757; 51 534.

[2]) D.R.P. Nr. 30 790 vom 4. Nov. 1883.

[3]) D.R.P. Nr. 34 549 u. 49 851.

[4]) S. auch Hermite, D.R.P. Nr. 35 549 vom 24. Okt. 1884, und Schoop, Zeitschr. f. Elektrochemie 1895: Zur Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen.

[5]) Nach Schoop, Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1, p. 351.

Nach einem nun schon etwas älteren Verfahren tränkte Kellner Holzmasse und Papier mit Salz, zerstörte durch das Natron die Faser und bleichte gleichzeitig bei 60°. Faser imprägnierte er mit Bleich-

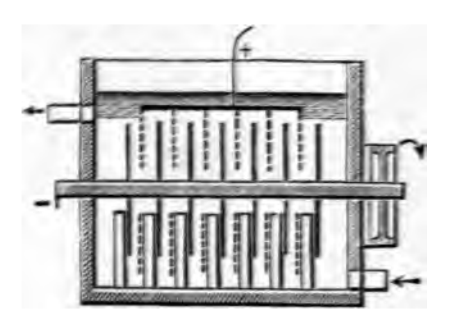


Fig. 163.
Elektrolyseur zum Bleichen nach Hermite.

masse und liess sie über Walzenelektrodenpaare streichen, wobei er zwei Lagen Faser durch Filz voneinander trennte.

Als Anodenmaterial diente Platin oder Kohle.

Eine andere Anordnung von Kellner[1]) zersetzt Metallchloride in einer Kufe aus drei konzentrischen Gefässen von zunehmender Höhe.

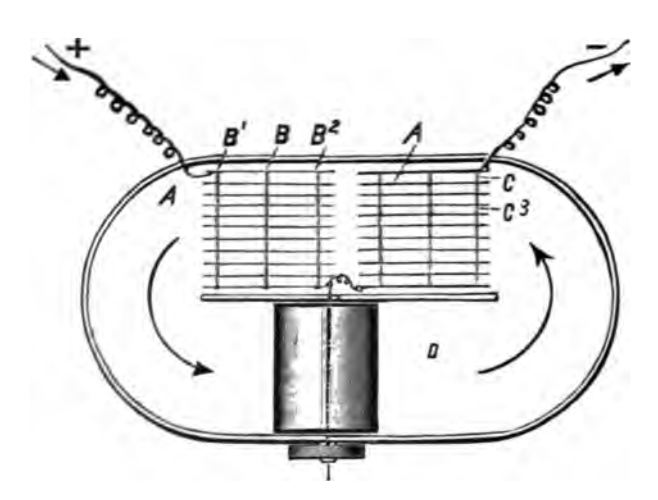


Fig. 164.
Bleichen im Papierholländer nach Kellner.

Der Faserstoff steigt in dem innersten Raume in die Höhe, während das eine Ion durch den Siebboden eintritt; die übersteigende Flüssigkeit wird noch einmal in den inneren Raum zurückgeführt, während der äussere Raum das verbrauchte Ion abführt. In einer entsprechenden zweiten Kufe erfolgt die Behandlung mit dem anderen Ion. Beide

[1]) D.R.P. Nr. 59218.

Flüssigkeiten fliessen dann in ein Sammelbecken und werden schliesslich in den Zersetzungsapparat zurückgepumpt.

Ein Elektrodensystem, welches in kurzer Zeit in jedem Bleichapparate angebracht werden kann, zeigen die beiden Fig. 164 und 165 nach Kellner, von denen die erste das System in einem Papierholländer, die zweite in einem Apparate zum Bleichen von Textilstoffen zeigt[1]).

Die Platten A A¹ u. s. w. werden durch Stäbe B B¹ B² . . . aus nicht leitendem Materiale in passender Entfernung voneinander gehalten und zu einem Blocke vereinigt. Zur Herstellung der Elektroden A A¹ . . . plattiert man Bleche von Kupfer, Tombak und Phosphorbronze auf einer Seite mit Platinfolie, während man sie auf der anderen Seite amalgamiert.

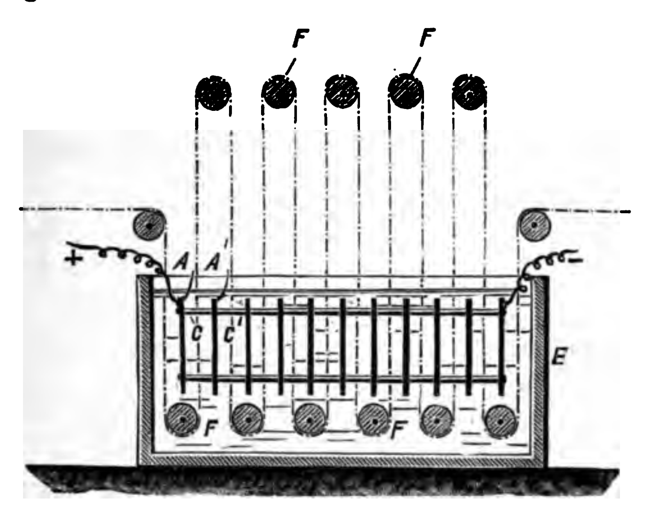


Fig. 165. Bleichen von Textilstoffen nach Kellner.

Für gewisse Zwecke können diese Bleche auch durch Kohleplatten ersetzt werden.

Die Stäbe B B¹ etc. sind aus Hartgummi hergestellt. Zur Aufrechterhaltung der Entfernung zwischen den Elektroden werden Glasrohrenden C C¹ u. s. f. auf jene Stäbe gezogen.

Die Apparate werden mit Salzlösung gefüllt, innerhalb welcher die Papiermasse oder das Gewebe durch Walzen F in Bewegung erhalten wird, während durch das Elektrodensystem ein elektrischer Strom geschickt wird.

Weiter hat Kellner eine Methode zur Herstellung von Bleichflüssigkeit durch Elektrolyse von Alkalichloriden ohne Diaphragma patentiert erhalten[2]). Seinen Apparat geben Fig. 166 im Vertikallängsschnitt, Fig. 167 im Grundriss wieder[3]).

[1]) D.R.P. Nr. 77128 vom 23. Sept. 1893; Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1, p. 369.

[2]) D.R.P. Nr. 76115 vom 20. April 1893.

[3]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1, p. 173.

Trog A ist durch den Deckel B geschlossen und an zwei gegenüber liegenden Seitenwänden mit wechselständigen, vorstehenden und Nuten besitzenden Leisten a bis a^n und b bis b^n versehen. In die Nuten werden die vorteilhaft aus Kohle oder einseitig platinierten Metallplatten gebildeten Elektrodenplatten 1, 2, 3 . . . n eingesetzt, so dass ihre freien Enden in den zwischen zwei gegenüberstehenden Leisten liegenden Raum hineinreichen. Die erste und die letzte Elektrodenplatte ragen durch den Deckel B aus dem Troge A heraus und tragen die Stromkontakte C und C^1. Die zu zersetzende Flüssigkeit wird durch Rohr D in den Trog A eingeleitet und fliesst nach Durchströmung desselben durch E ab.

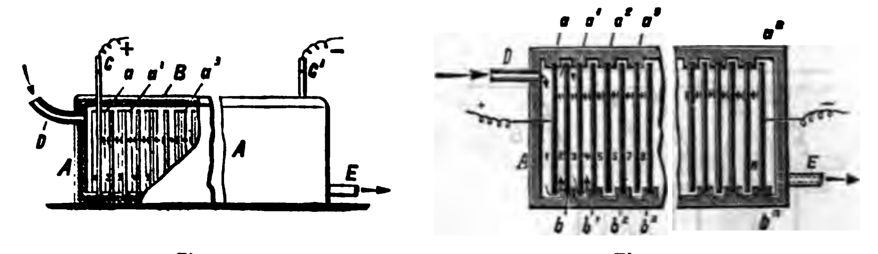


Fig. 166. Fig. 167.

Kellners Apparat zur Herstellung von Bleichflüssigkeit ohne Diaphragma.

Wendet man als Elektrolyt Kochsalz an, so funktioniert der Apparat in folgender Weise.

Die Kochsalzlösung wird aus dem das Bleichgut enthaltenden Gefässe bei D in den Apparat eingeführt und muss ihren Weg zwischen den wechselständigen Elektroden in der Richtung der Pfeile nehmen: die wechselständigen Elektroden teilen den ganzen Apparat in eine Anzahl von Zellen und wirken beiderseitig, so zwar, dass stets eine Seite jeder Elektrodenplatte als Anode, die andere als Kathode fungiert. Tritt der Strom bei C in die Elektrodenplatte 1 ein und bei C^1 aus der Platte n aus, so ist Platte 1 Anode, die Platte 2 auf ihrer der Platte 1 zugekehrten Seite Kathode, auf der anderen Seite Anode u. s. f.

Der ganze Apparat verhält sich demnach wie eine Reihe auf Spannung hintereinander geschalteter Elemente, in welcher sich jede einzelne, von zwei Elektroden gebildete Zelle wie ein völlig abgeschlossenes Element verhält.

Die rasch durch den Apparat strömende Kochsalzlösung bringt das an den Anoden frei werdende Chlor sofort mit dem an den Kathoden sich bildenden Natriumhydroxyde zusammen, so dass unterchlorigsaures Natrium gebildet und die schädliche Wirkung des an den Kathoden frei werdenden Wasserstoffs verhindert wird.

Werden als Elektroden Kohleplatten verwendet, so wird in diesen Kreislauf zwischen den Zersetzungsapparat und dem Bleichgefässe ein Filter eingeschaltet, welches aus Glaswolle besteht, die zwischen zwei durchlöcherten Platten oder Metallgeweben ruht.

Die Entfernung der Elektroden voneinander kann in dem Zersetzungsapparate, da keine Diaphragmen vorhanden sind, auf ein Minimum beschränkt werden, so dass der innere Widerstand des Apparates sehr klein wird.

Als Vorteile dieser Anordnung werden folgende hervorgehoben:

1. Zum Betriebe kann jede Dynamomaschiene dienen;
2. es entfallen die lästigen Stromkontakte, indem nur zwei vorhanden sind;
3. die Anordnung gestattet, den Elektrolyten den längsten Weg durch den Apparat machen zu lassen bezw. ihm die grösste Geschwindigkeit zu geben, ohne dass man Stromverluste befürchten müsse;

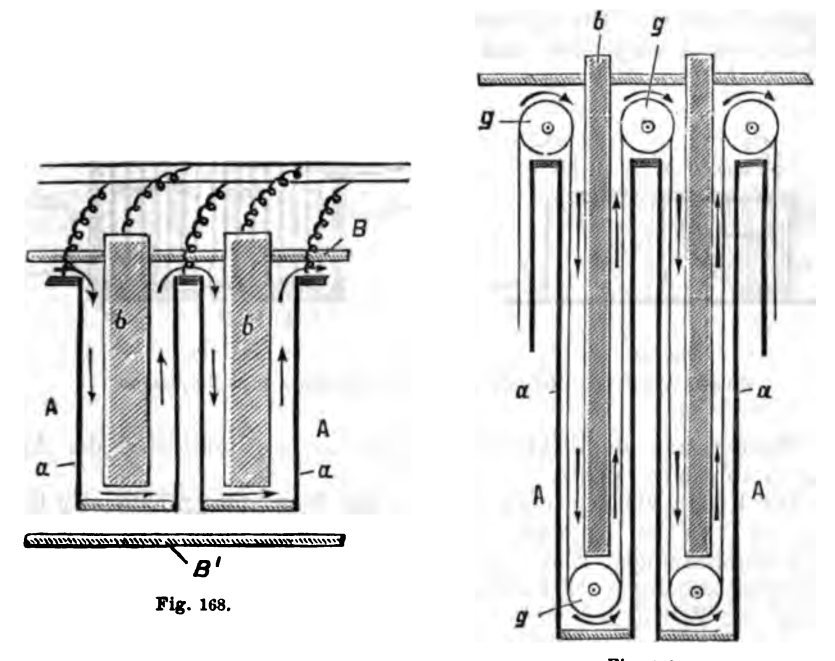


Fig. 168.

Fig. 169.

Apparat zum Bleichen und Desinfizieren nach Hargreaves und Bird.

4. der ganze Apparat besteht aus einem einzigen Gefässe, und es sind keine Abdichtungen, Kommunikationsröhren etc. nötig;
5. infolge der Anwendung von gesponnenem Glas als Filter kann bei Verwendung der billigen Kohleelektroden doch ganz klare Bleichflüssigkeit erzielt werden.

Die Kellnerschen Verfahren werden an verschiedenen Stellen von der Kellner Partington Paper Palp Co. angewendet; die Werke der Gesellschaft zu Hallein bei Salzburg haben zur Zeit eine Leistungsfähigkeit von 20000 kg gebleichter Ware, sog. Holzstoff für die Papierfabrikation, pro Tag [1]).

Für eine Leinenbleiche, welche täglich 900 kg Chlorkalk im Werte von 90 fl. (österr. Währ.) verbraucht, berechnet Engelhardt [2]) die Kosten für gleich wirkende elektrolytische Bleichflüssigkeit nach Kellner zu 38,90 fl. bei Anwendung von Wasserkraft, bezw. zu 70,10 fl. bei Benutzung von Dampfkraft.

[1]) Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 1895, p. 430.

[2]) Elektrochem. Zeitschr. 1895, p. 206.

Erwähnt sei noch, dass Lowe aus Chlorcalcium- und Chlormagnesiumlaugen das Chlor gewinnen will[1], indem er dasselbe durch Fällung mit Bleinitrat an Blei bindet und das so gewonnene Chlorblei durch den Strom zerlegt. Nebenbei gewinnt er Calcium- und Magnesiumoxyd, sowie die Salpetersäure zum Auflösen von Bleioxyd.

Um Chlormonoxyd und unterchlorige Säure zu gewinnen, hält Gaudin[2] für geeignet, ein trockenes Gasgemisch von Sauerstoff und Chlor in Ozonapparaten elektrischen Entladungen auszusetzen. Das dabei entstehende Oxyd soll dann in Wasser oder Alkalilaugen eingeleitet werden.

Fig. [illegible] und [illegible] zeigen einen Apparat von Hargreaves und Bird zum Bleichen und Desinfizieren. AA bezeichnet die Elektrolytbehälter mit gemeinsamen Deckel B, in denen die Flüssigkeit im Zickzack geführt wird; die Wände a aus porösem Material mit äusserem Drahtgazemantel dienen als Diaphragmen und Kathoden. Die Anoden c bestehen aus Kohleplatten. g ist eine Vorrichtung zum Hindurchziehen von Garn, Geweben etc. durch den Apparat während der Elektrolyse. Alle diese Vorrichtungen lassen sich im Behälter B' einsetzen, damit sie erwärmt oder abgekühlt werden können.

Brom, Br = 79,75.

Eine elektrolytische Gewinnung von Brom wird nirgends geübt. Ein diesbezüglicher Vorschlag von Nahnsen, der gleichzeitig auch für die Gewinnung von trockenem und salzsäurefreiem Chlor gemacht worden ist[3], beruht auf der Beobachtung, dass die genannten Halogene, die bei den gewöhnlichen elektrolytischen Prozessen erzeugt werden, zur Bildung von Halogenwasserstoff- und Sauerstoffverbindungen neigen, wodurch Verluste bis 10% und mehr an Halogen eintreten können. Diese Verluste werden vermieden, wenn man bei niederen Temperaturen arbeitet; die Temperaturen sind variabel; eine Temperatur von −4° C. entspricht bei Schwankungen von −7° und −1° durchschnittlich der mindest einzuhaltenden Temperatur; im Grossbetriebe ist es jedoch zweckmässiger, die Temperatur auf 0° und darunter zu halten.

Die Elektroden sind unlöslich zu wählen, als Anode zweckmässig Kohle. Die Spannung soll 20 bis 30% mehr als die theoretisch berechnete, die Stromdichte an der Anode nicht unter 0,25 Amp. pro Quadratcentimeter betragen.

Das Brom wird in Bromwasserstoff übergeführt, wenn man es mit Wasserdampf über schwach rotglühendes, kohlenstoffhaltiges Material wie Koks, Holzkohle, Anthracit leitet, wobei sich die folgenden Gleichungen erfüllen[5]:

$$C + H^2O + Br^2 = 2\,HBr + CO,$$

$$C + 2\,H^2O + 2\,Br^2 = HBr + CO^2.$$

---

[1] D.R.P. Nr [illegible].

[2] A.P. Nr 323 262 u. 323 263 (1894).

[3] Engl. Pat. Nr 535 von 1894; Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, p. 52; s. auch D.R.P. Nr [illegible].

[4] D.R.P. Nr [illegible] vom 2. Okt. 1886.

[5] [illegible], Engl. Pat. Nr 25 073.

Jod, J = 126,53,

stellen Parker und Robinson [1]) durch Elektrolyse seiner Metallverbindungen dar. Das Zersetzungsgefäss ist durch eine poröse Wand in zwei Zellen geteilt; die eine derselben enthält die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Jodmetalls und die Anode von Platin oder Kohle; die andere eine alkalische Lösung und eine eiserne Kathode. Die Stromdichte soll 0,02 Amp. auf 1 qcm Elektrodenoberfläche betragen.

Fluor, Fl = 19.

Weit zurück reichen die Versuche, aus Fluorverbindungen das Element Fluor abzuscheiden, doch die Eigenschaften desselben, seine grosse Verwandtschaft zu allen Elementen vereitelten alle derartigen Bemühungen; auch der elektrische Strom wurde zur Hilfe herangezogen. So elektrolysierte Knox Fluorwasserstoffsäure [2]) und erhielt dabei ein Gas, welches er für Fluor hielt, das aber jedenfalls keins war, denn von der grossen Affinität zu anderen Elementen war nicht viel zu merken. Bartoli und Papasogli, welche ebenfalls konzentrierte Fluorwasserstoffsäure mit Kohleelektroden der Stromwirkung unterwarfen, haben dabei wohl eine Zerlegung erzielt, doch zog das abgeschiedene Fluor die Anodenkohle sogleich mit in Reaktion [Note [3]) und historischer Teil], so dass sie das Element nicht fassen konnten.

Ebenso ist Fremy [4]) die Elektrolyse von Fluorcalcium gelungen: Es schied sich dabei an der Kathode Calcium ab, welches an der Luft verbrannte, während an der Anode ein lebhaftes Brausen von entweichendem Fluor wahrzunehmen war.

Das Fluor zu fassen und seine Eigenschaften festzustellen, ist dann Moissan geglückt [5]), indem er in einer U-förmigen Platinröhre bei — 50° eine Lösung von Fluorwasserstoff, welcher, da sie den Strom für sich nicht leitete, Fluorkalium zugesetzt war, elektrolytisch zersetzte.

Das Fluor erhielt er so als ein Gas, welches fast alle Körper mit der grössten Heftigkeit angreift. In einer beiderseits mit durchsichtigen Flussspatplatten verschlossenen Platinröhre von 0,5 m Länge zeigt es eine sehr deutlich grüngelbe Farbe, welche schwächer als die des Chlors ist und mehr ins Gelbe zieht. Lässt man in diese mit Fluor gefüllte Röhre etwas Wasser einfliessen, so entsteht neben Fluorwasserstoff Ozon in solcher Konzentration, dass der Rohrinhalt vorübergehend tief indigoblau gefärbt erscheint.

Fluor verbindet sich direkt mit Kohlenstoff, und zwar zeigen die verschiedenen Modifikationen desselben ein verschiedenes Verhalten: reiner trockener Lampenruss gerät im Fluorstrom sofort ins Glühen, Holzkohle entzündet sich plötzlich nach einiger Zeit, und zwar ent-

---

[1]) Electrician **28**, p. 344.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. **20**, p. 172.
[3]) L'Orosi **11**, p. 397.
[4]) Compt. rend. **40**, p. 965.
[5]) Compt. rend. **109**, p. 940 u. **110**, p. 276.

weder freiwillig, wenn sie locker, oder nach dem Erwärmen auf 50 bis 100°, wenn sie kompakter ist. Retortenkohle verbindet sich erst bei Rotglut, Graphit aus Gusseisen und von Ceylon schon bei etwas niedrigerer Temperatur, Diamant noch nicht bei Rotglut mit Fluor. Dabei entsteht meist ein Gemisch gasförmiger Fluorverbindungen wie Tetrafluorkohlenstoff etc.

Es mag noch erwähnt werden, dass verschiedene von anderer Seite später gemachte Versuche, das Fluor nach Moissans Verfahren [1]) zu isolieren, gescheitert sind.

Sauerstoff, O = 15,96,

wird unter denselben Bedingungen wie Wasserstoff neben diesem bei der elektrolytischen Wasserzersetzung erhalten.

Die Methoden und Vorrichtungen zu seiner Gewinnung sind dieselben, wie sie beim Wasserstoff besprochen worden sind, so dass darauf verwiesen werden kann.

Ozon, O^3 = 47,88.

Ueber die Bildung von Ozon ist im historischen Teile dieses Buches bereits ausführlich gesprochen worden. Das Ozon wird in geeigneter Form zu verschiedenen, namentlich bleichenden Zwecken neuerdings auch technisch hergestellt; dabei wird von den drei möglichen Wegen, dem chemischen, elektrolytischen und elektrostatischen, nur der letzte beschritten. Zu dem Zwecke lässt man in „Ozonisatoren" die „stille" oder „dunkle" elektrische Entladung durch Sauerstoff oder Luft gehen. Da man hoch gespannter Ströme — am geeignetsten 20000 bis 25000 Volt — bedarf, so arbeitet man stets mit sekundären Strömen, da es im Hinblick auf die Isolation zu schwierig ist, Maschinen für extrem hohe Spannungen zu bauen. So benutzt man meistens Transformatoren mit freien Polen, wie z. B. die Ruhmkorffschen Induktionsapparate mit Wagnerschem Hammer, welche mit Gleichstrom aus Elementen oder Accumulatoren gespeist werden, oder, seltener, Transformatoren mit geschlossenem Kern [2]) und Wechselstrommaschinen, um ein grösseres Transformationsgüteverhältnis zu erzielen.

Was den Betriebsstrom anbelangt, so hat sich für eine geringe Zahl von Ozonröhren der unterbrochene Gleichstrom, für grössere Apparate dagegen Wechselstrom am vorteilhaftesten erwiesen; denn es ist für die Ozonbildung von Wichtigkeit, dass die sekundären Ströme einen steilen Kurvenverlauf nehmen; dies ist besonders bei rasch unterbrochenem Gleichstrom der Fall. Erhöht sich aber der Kraftverbrauch über eine gewisse Grenze, so verflacht sich die Kurve des Sekundärstromes aus Gleichstrom, während sie bei Wechselstrom von annähernder Sinusform beinahe unverändert bleibt.

---

[1]) Compt. rend. **115**, p. 1031 u. 1034.

[2]) *Elektrot. Zeitschr.* 1890, p. 589.

einander liegen. In die Röhren tauchen abwechselnd von der einen und der anderen Seite Drähte aus Kupfer, Eisen und Aluminium, die in angedeuteter Weise mit den Polen des Induktionsapparates verbunden sind. Sie reichen, um eine Funkenentladung auszuschliessen, nur bis

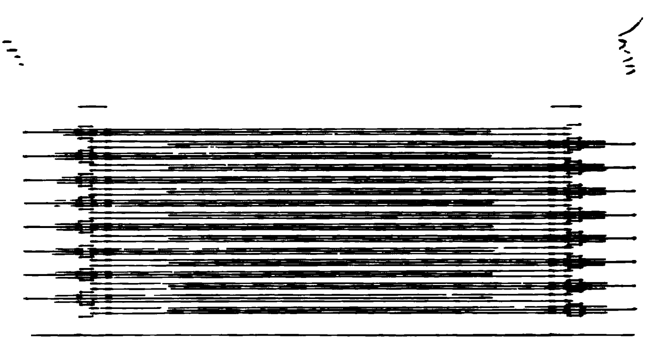


Fig. 17[illegible]. [illegible] von [illegible]

zu einer gewissen Länge in die Röhren, welche an einem Ende zugeschmolzen sind. Das Ganze ist in [illegible], mit Glas bekleideten Rahmen [illegible], die von Sauerstoff oder Luft durchströmt werden. Auf 1 [illegible] Elektrodenoberfläche dürfen nur 2 bis [illegible] Watt verwandt werden, um einer der Ozonbildung nachteiligen Wärmeentwicklung vorzubeugen (vgl. S. 2[illegible]).

Der [illegible] Apparat mit [illegible] scher Schicht stammt von [illegible] und ist in Fig. 175 abgebildet[illegible]. Er besteht aus einer Glasröhre von [illegible] bis [illegible] mm Wandstärke und einer Länge von [illegible] cm. In derselben befindet sich ein dicker, gerader Platindraht [illegible], um diesen ein spiralig aufgewickelter dünnerer Draht A. Durch die Röhre wird Sauerstoff geleitet, welcher durch die auch hier stattfindende [illegible] ozonisiert wird.

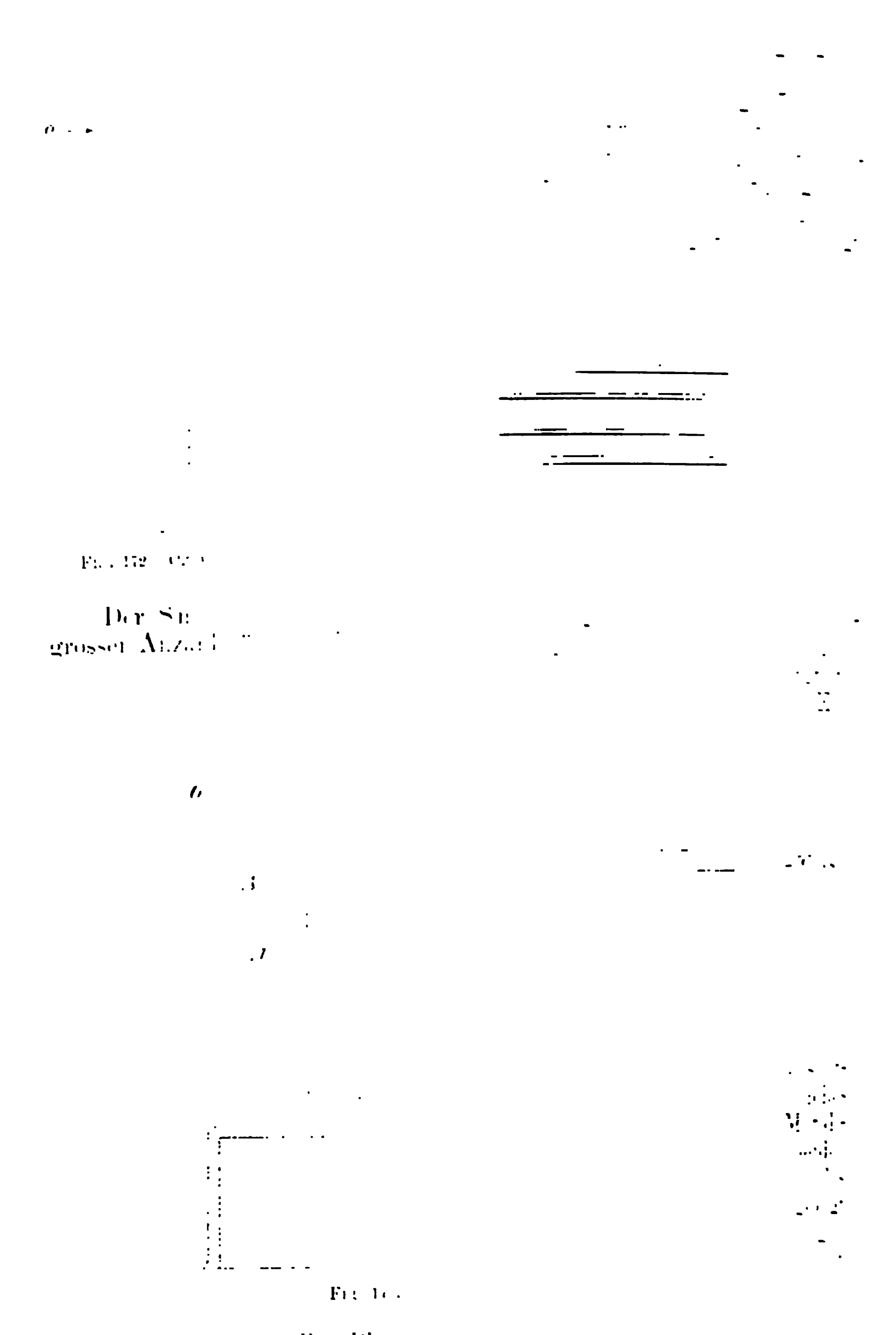
Fig. 17[illegible]. [illegible] Ozonapparat von [illegible].

Broyer und Petit verwenden den in Fig. 17[illegible] (l. c.) wiedergegebenen Apparat. Die [illegible], von denen eine innerhalb, die andere ausserhalb der inneren Röhre sich befinden, sind aus Aluminium [illegible]. Im Betriebe sind drei solcher Röhren [illegible] geschaltet, von denen jede durch einen [illegible] gespeist wird, die zu einer kleinen Dynamomaschine von [illegible] und [illegible] Volt parallel geschaltet sind.

Tisley in London [illegible] benutzt eine Glasröhre von [illegible] mm Durchmesser (Fig. 17[illegible]), welche durch zwei [illegible] Kupferkappen geschlossen ist. Durch diese gehen die Zu- und Ableitungsröhren für das Gas und die für das Kühlwasser, die [illegible] aus

---

[1]) Elektrochem. Zeitschr. [illegible] 66



und horizontal gestellte Platte. netzartigen Rahmen möglichst p

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 1894, p

einander liegen. In die Röhren tauchen abwechselnd von der einen und der anderen Seite Drähte aus Kupfer, Eisen und Aluminium, die in angedeuteter Weise mit den Polen des Induktionsapparates verbunden sind. Sie reichen, um eine Funkenentladung auszuschliessen, nur bis

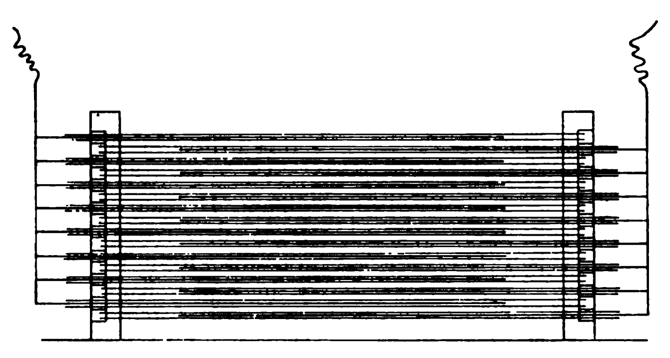


Fig. 174. Ozonapparat von Sneller.

zu einer gewissen Länge in die Röhren, welche an einem Ende zugeschmolzen sind. Das Ganze ist in ausgemauerten, mit Glas bekleideten Räumen untergebracht, die von Sauerstoff oder Luft durchströmt werden. Auf 100 qcm Elektrodenoberfläche dürfen nur 2 bis 3 Watt verbraucht werden, um einer der Ozonbildung nachteiligen Wärmeentwickelung vorzubeugen (cf. S. 280).

Der älteste Apparat mit einer dielektrischen Schicht stammt von Houzeau und ist in Fig. 175 abgebildet [1]). Er besteht aus einer Glasröhre von 0,1 bis 0,2 mm Wandstärke und einer Länge von 40 cm. In derselben befindet sich ein dicker, gerader Platindraht J, aussen ein spiralig aufgewickelter dünnerer Draht A. Durch die Röhre wird Sauerstoff geleitet, welcher durch die auch hier stattfindende Glimmentladung ozonisiert wird.

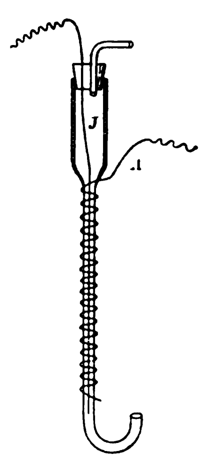


Fig. 175. Ozonapparat von Houzeau.

Broyer und Petit verwenden den in Fig. 176 (l. c.) wiedergegebenen Apparat. Die Spiralen, von denen eine innerhalb, die andere ausserhalb der inneren Röhre sich befinden, sind aus Aluminium; im Betriebe sind drei solcher Röhren hintereinander geschaltet, von denen jede durch einen Ruhmkorff gespeist wird, die zu einer kleinen Dynamomaschine von 4 bis 5 Amp. und 3 Volt parallel geschaltet sind.

Tisley in London (l. c.) benutzt eine Glasröhre von 25 mm Durchmesser (Fig. 177), welche durch zwei paraffinierte Kupferkappen geschlossen ist. Durch diese gehen die Zu- und Ableitungsröhren für das Gas und die für das Kühlwasser; die letzteren sind

[1]) Elektrochem. Zeitschr. 1894, p. 44.

mit dem im Inneren befindlichen Blechcylinder J verbunden. Dieser ist mit Stanniol überzogen; ebenso besteht die äussere Belegung aus Stanniol.

Aehnlich ist der neue Ozonapparat von Siemens (Fig. 178) (l. c.). Ueber das innere Metallrohr J ist die dielektrische Schicht aus Glas gestülpt mit der äusseren Belegung A. Im Metallrohre cirkuliert Kühlwasser; der zu ozonisierende Sauerstoff strömt durch Oeffnungen in den zwischen Metallröhre und Dielektrikum befindlichen Raum. Mehrere solcher Röhren sind gewöhnlich zu einem sog. „Rohrgitter" vereinigt.

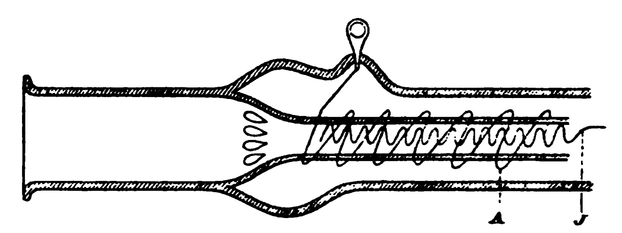


Fig. 176. Ozonapparat von Broyer und Petit.

Bei grösseren Apparaten besteht das Dielektrikum aus einzelnen Teilen, welche um das Metallrohr herum angebracht sind. Jeder einzelne Teil hat seine besondere Belegung, die in einfacher oder in Kaskadenschaltung miteinander verbunden werden können; im letzteren Falle kann man die inneren Metallröhren ohne Schaden zur Erde ableiten.

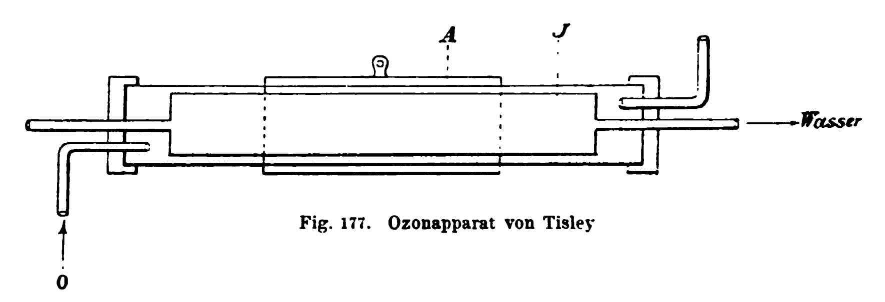


Fig. 177. Ozonapparat von Tisley

Die Ozonglimmerröhre von Siemens [1]) besteht im wesentlichen aus einem mit Glimmer überzogenen Metallrohre, über welches ein aus Glimmer zusammengesetztes und aussen mit einer Metallbelegung versehenes Rohr gestülpt werden kann; zwischen beiden Röhren wird die zu ozonisierende Luft hindurchgeführt, wobei das Metallrohr und die äussere Metallbelegung an die Stromquelle gelegt werden. Der Apparat verbraucht die geringste elektrische Energie, verlangt aber einen konstant gehenden Motor. Er kann übrigens leicht auseinander genommen und wieder zusammengesetzt werden.

Wie bereits bemerkt, kann man zur Ozondarstellung sowohl reinen Sauerstoff wie auch Luft verwenden; beide Gase müssen zu diesem

[1]) Elektrot. Zeitschr. 1891. p. 340.

Zwecke trocken und staubfrei sein, um nicht Veranlassung zu leitenden Verbindungen zwischen den Belegungen, die an Aussenseite der Glimmereinlagen zur Folge haben würden, zu geben.

Ein neuerer Ozonapparat ist von Yarnold[1] konstruiert; derselbe hat folgende Einrichtung. In einem Kasten mit hölzernem Boden und Decke und gläsernen Seitenwänden ist ein System von Glasplatten angeordnet. Jede der letzteren hat auf einer Seite einen Belag von Blattgold; durch Glasstreifen, welche an die Längsseite des Kastens zwischen die Platten gelegt sind, werden Lufträume zwischen letzteren geschaffen. Die Blattgoldbeläge sind abwechselnd mit dem einen oder anderen Pol der Stromquelle verbunden. Während des Stromdurchganges wird in horizontaler Richtung Sauerstoff durch den Apparat geleitet.

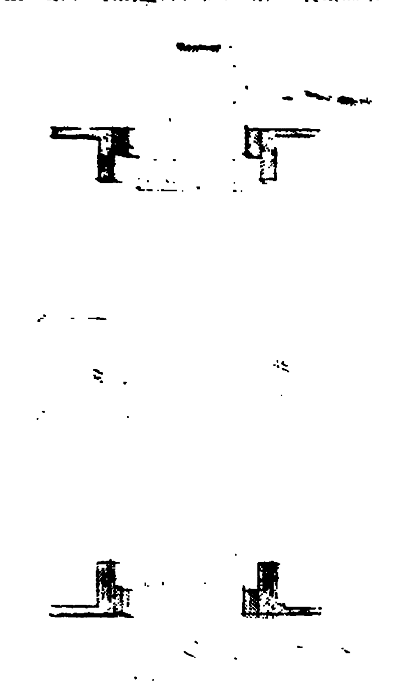


Fig. [illegible]. Ozonapparat von Siemens.

Yarnold empfiehlt Wechselströme (125 Wechsel) von 50 Volt.

Schneller und Wisse haben einen Ozonisator gebaut, welcher die Bildung von Funken oder Lichtbogen vermeiden soll, obschon die Entladungsflächen weder durch Glas noch andere Dielektrika voneinander getrennt sind[2]; sie benutzen als Entladungspole gelochte Metallplatten oder Drahtkörper aus parallelen oder verflochtenen Drähten.

Bei einer der Apparatformen führt z. B. von einem Pol des Transformators ein Leiter zu einem Widerstande von ca. 1.5 Megohm (1 Megohm = 10^{15} absolute Widerstandseinheiten), welcher bei einer Spannung von 15000 Volt nur 0,01 Amp. durchlässt, also mit dem Widerstande der Luftschicht zwischen den Entladern nur so geringe Strommengen durch den Apparat leitet, dass ein dauernder Lichtbogen gar nicht entstehen kann.

Von dem Widerstande aus ist mit den aus durchlochten Metallplatten hergestellten Entladeplatten leitende Verbindung hergestellt, während diesen gegenüberstehenden Platten mit dem anderen Pole des Transformators leitend verbunden sind.

Durch die Gehäuse, in denen die Entladesysteme angeordnet sind, wird Luft oder Sauerstoff geleitet.

Ein Ozonerzeuger von **Bonetti** und **Segni** ist so eingerichtet, dass er durch Influenzelektrisiermaschinen betrieben werden kann[3].

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 2488 von 1894; Zeitschr. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie 2, p. 49.
[2]) Engl. Pat. Nr. 5656 von 1894; Zeitschr. f. Elektrochemie 2, p. 48.
[3]) L'Electricien 1894, 193, p. 153. — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 174.

Der Apparat besteht aus einem eiförmigen Glasballon, welcher mit zwei durch Pfropfen verschliessbare Tuben versehen ist, durch welche die Elektroden hindurchgeführt sind. Jede derselben besteht aus einem Messingstabe, welcher an beiden Enden Knöpfe aus demselben Metalle trägt, und welcher durch den Pfropfen, durch dessen Durchlochung er geführt ist, festgehalten ist. Durch die äusseren Knöpfe werden die Entladungen der Maschine übermittelt, deren Elektroden ca. 1 cm von denen des Ozonapparates entfernt sind.

Ist die Influenzmaschine in Betrieb, so findet im Inneren des Glasballons durch die Entladungen die Ozonerzeugung statt. Von den beiden verschieden grossen Knöpfen dient der grössere als negative Elektrode; durch diese Anordnung wird die Ozonausbeute wesentlich vergrössert.

Um grössere Ozonmengen zu erzeugen, wird durch den Tubus Luft oder Sauerstoff eingeführt.

Der Apparat selbst befindet sich in einem Kasten, welcher ihm als Stütze dient und zugleich ein Funktionieren im Dunkeln zulässt. Durch eine Oeffnung in demselben kann man die Stärke der Entladung zum Zwecke der Regelung derselben beobachten; diese Regulierung geschieht durch Nähern oder Entfernen der beiden Elektroden, welche in den Stopfen leicht gleitend angebracht sind.

Ausser zu therapeutischen und hygienischen Zwecken kann der Apparat nach Angabe des Erfinders in der Industrie die verschiedenartigsten Verwendungen finden, wie zur Rektifikation des Alkohols, zum künstlichen Altern und Konservieren von Cognac, Likören und Weinen, zum Prägnieren von Hölzern für Musikinstrumente, Bleichen von Gespinstfasern, Oelen, Federn, Wachs etc., zum Sterilisieren von Flüssigkeiten u. dergl. m.

Als besonderer Vorzug des Apparates wird hervorgehoben, dass derselbe eine grosse Menge von Ozon zu liefern im stande ist, sowie dass er durch eine Influenzmaschine in Gang gesetzt werden kann, deren Preis geringer ist, als der von anderen zur Ozonerzeugung verwendeten Apparaten.

H. Tindal[1]) schlägt vor, für Ozonisierungsapparate, welche mit dunklen Entladungen arbeiten, hohe Flüssigkeitssäulen anzuwenden und dieselben zwischen dem einen Pole des Ozonisierapparates und dem Transformator für die hochgespannten Ströme einzuschalten. Die Wahl der Höhe der Flüssigkeitssäule wird abhängig sein von dem spezifischen Widerstande der Flüssigkeit selbst und von dem zwischen Transformator und Pole anzuordnenden Widerstande, der seinerseits zwecks Vermeidung von Funkenbildung oder Erzeugung eines Durchladungsfeldes wiederum abhängig ist von der Entfernung der Pole und der anzuwendenden hohen Spannung. Neben der Höhe der Flüssigkeitssäule kann man auch den Querschnitt allen diesen Beeinflussungsfaktoren und auch der den Widerstand und das zugehörige Entladungsfeld durchfliessenden Stromstärke anpassen. Um den Querschnitt zu regeln, kann man auch mehr als eine dieser dann parallel geschalteten

---

[1]) D.R.P. Nr. 80946, 83298, 83299; Zeitschrift für angew. Chemie 1895. p. 697.

Flüssigkeitssäulen anordnen oder, um die Höhe der Flüssigkeitssäule zu regeln, mehr als eine dieser dann hintereinander folgenden Flüssigkeitssäulen in einer zweiten oder weiteren Glasröhre anwenden. Es werden dann die im ersten Apparate den Durchladungen ausgesetzten und hierbei erwärmten Gase abgekühlt, bevor sie in den zweiten Apparat gelangen. In diesem tritt eine weitere Konzentration ein, worauf die Gase wieder gekühlt und dann in einen dritten zweckentsprechenden Apparat geschickt werden u. s. f.

Dies Verfahren ist zu unterscheiden von dem der Kühlung der Pole in den einzelnen Apparaten selbst, denn diese Polkühlung hat sich in manchen Gasdurchladungsapparaten, vor allem in denen mit dielektrischen Zwischenschichten, als notwendig erwiesen, weil die dielektrischen Schichten bei grösserer Erwärmung entweder von selbst springen oder von dem hochgespannten Strom zerstört werden. Die Polkühlung sucht die auf die Pole übertragene oder in ihnen selbst auftretende Wärme zu vernichten; die Gase selbst werden aber auch erwärmt, und es tritt bei gewissen Temperaturen eine weitere Konzentration an Ozon überhaupt nicht mehr ein, so dass denn alle Energie der Durchladungen sich in freie Wärme umsetzt. Deshalb ist es, um eine möglich grosse Konzentration zu erzielen, notwendig, die Gase jedesmal nach vollzogener Reaktion abzukühlen, bevor sie in einem folgenden Apparate weiteren Durchladungen ausgesetzt werden.

Donovan und Gardner[1]) wollen durch Elektrolyse von Permanganatlösungen in H-förmig kommunizierenden Gefässen Ozon darstellen.

Um Ozon und Licht gleichzeitig zu erzeugen, verfährt Andreoli[2]) in folgender Weise. In der Mittellinie eines zu evakuierenden Glasgefässes (Vakuumröhre, Glühlampenbirne etc.) wird eine stabförmige Elektrode angeordnet, welche auf ihrem Umfange mit zahlreichen gegen die Glaswand gerichteten Spitzen besetzt ist. Die zweite Elektrode wird an der Aussenseite der letzteren in Gestalt eines ebenfalls mit Spitzen besetzten Stabes so angeordnet, dass ihre Spitzen dicht an die Glaswand herantreten und gegen die inneren Elektroden weisen. Am zweckmässigsten besetzt man die innere Elektrode auf dem ganzen Umfange so mit den Spitzen, dass diese ringsum gegen die Glaswand ausstrahlen und ordnet in diesem Falle die äussere Elektrode, in mehrere Teilelektroden zerlegt, entweder in der Längsrichtung des Gefässes oder in Schraubenlinien um dasselbe verlaufend an.

Als Stromquelle dient ein Ruhmkorff oder ein Transformator von hoher Frequenz. Wird der Apparat eingeschaltet, so wird das Innere des Gefässes leuchtend, während an den äusseren Spitzen unter starker Ozonentwickelung Glimmlicht auftritt.

Die innere Elektrode kann auch bei mehr kugelförmigem Gefässe aus einem rundlichen, ringsum mit Spitzen besetzten Körper bestehen, ebenso auch aus einem Bündel mit Spitzen besetzter Drähte oder einem Bündel sägeblattartig geformter Streifen; solche Drähte, Kämme und Sägeblätter können auch als äussere Elektrode verwandt werden.

---

[1]) U.S.A.P. Nr. 527 326 vom 9. Okt. 1894.
[2]) D.R.P. Nr. 77 925 vom 16. Nov. 1893.

Uebrigens haben Untersuchungen von Schmidt und Wiedemann[1] ergeben, dass bei der Bildung von Ozon regelmässige Schwingungen von bestimmter Periode wirksamer sind als unregelmässige.

Schliesslich mag noch eine Methode zur Ozonerzeugung erwähnt werden, die für den praktischen Gebrauch freilich nicht gerade geeignet sein dürfte. D'Arsonval hat nämlich ein Verfahren ausgearbeitet, welches durch Einwirkung von Wechselströmen auf flüssigen Sauerstoff Ozon erzeugt[2]. Den Sauerstoff verflüssigte er durch flüssiges Stickstoffdioxyd und Kohlensäureschnee.

Alle diese Methoden erzeugen nun kein reines Ozon, sondern ein ozonhaltiges Gas, indem nur ca. 5 % des Sauerstoffes ozonisiert wird. Nichtsdestoweniger wirkt dieser ozonisierte Sauerstoff sehr kräftig und wird daher bereits vielfach in verschiedenen Industrien angewendet und in noch mehreren seine Verwertung angestrebt.

Es ist ja eine längst bekannte Thatsache, dass ozonisierter Sauerstoff ein kräftiges oxydierendes Agens ist, welches demnach überall da eine Wirkung wird entfalten können, wo eine solche durch Oxydationsvorgänge sich erzielen lässt. Demgemäss hat seine Anwendung als Bleich- und Desinfektionsmittel, als farbstoffzerstörendes Agens etc. nichts Auffälliges; auch zum Entfuseln von Spiritus, zum Altern des Resonanzholzes, zum Eindicken des Leinöls zur Linoleumbereitung, zur Verbesserung des Kaffees (Stinkbohnen) und des Tabaks u. a. m. ist es vorgeschlagen und zum Teil auch schon in Anwendung gebracht worden.

Wie stellt sich nun der Preis dieses Bleich- etc. Mittels? Darüber macht Fröhlich[3] folgende Mitteilung: Mit dem Apparate von Siemens & Halske erzeugt man per Pferdestärkestunde ca. 20 g Ozon, deren Aufwand an Arbeitskraft sich in Berlin auf höchstens 20 Pf. stellt.

Durch diese Ozonmenge werden 50 kg leinenes Garn ebenso gebleicht wie durch eine dreitägige Rasenbleiche bei gutem Wetter; ebenso werden dadurch 40 kg Kartoffelstärke unter Beihilfe von etwas Chlor so gebleicht, dass die Farbe rein weiss wird, und alle schlechten Geruch und Geschmack erzeugenden Stoffe daraus entfernt werden. Bei weiterer Ozonisierung und Verarbeitung dieser Stärke zu Stärkegummi entsteht ein dem arabischen Gummi täuschend ähnliches Produkt. Für 30 kg desselben genügen 20 g Ozon.

Ein Saal von 30 cbm Rauminhalt wird durch obige Ozonmenge dermassen ozonisiert, dass der Aufenthalt darin für Gesunde gerade noch erträglich ist.

Die Oxydationskraft dieser Ozonmenge ist so gross wie die von ½ kg der käuflichen 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung.

Seit 1½ Jahren ist in Greiffenberg i. Schl. eine Ozonbleiche mit gutem Erfolge im Betriebe, in der das Bleichen neuerdings mittelst künstlicher Ozonnebel und schwacher Chlorbleichsalzlösungen vorgenommen wird[4]. Die bleichende Wirkung wird erhöht, wenn die

---

[1]) Wiedemanns Ann. Phys. Chem. 1894, **13**, p. 924.

[2]) Der Elektrotechniker 1894, p. 518.

[3]) Elektrotechn. Zeitschr. 1895, p. 67.

[4]) Siemens & Halske und Keferstein, D.R.P. Nr. 77117.

zu bleichenden Waren vorher mit schwachen Lösungen von Ammoniak, Ammoniak-Terpentinöl-Emulsionen, Terpentinöl, Ammoniakharzseifen oder ammoniakalischem Indigo getränkt werden. Es scheinen bei dieser kombinierten Ozonbleiche grössere Mengen Salze wie Ammoniumnitrat und Ammoniumnitrit, sowie Oxydationsprodukte von Terpentinöl zu entstehen, von welchen eine günstige Beeinflussung der Bleichwirkung vermutet wird. Die abwechselnde Bleiche mit Ozon und Chlor empfiehlt sich, weil beide Körper nur auf kurze Zeit bleichend und hernach zerstörend wirken.

Die Anwendung des Ozons zum „Bleichen von vegetabilischen und animalischen Stoffen" ist schon 1886 von Hermite zum Gegenstande eines Patentes gemacht worden[1]; der Effekt sollte noch erhöht werden durch nascierenden Wasserstoff. Demgemäss brachte Hermite in eine Lösung von schwefelsaurem Natrium oder Kalium oder von Aetzalkalien oder Aetzbaryt die zu bleichenden Gespinste, Leinwand und sonstigen Gewebe und elektrolysierte dann die Lösung, indem er als positive Elektrode Platin oder Kohle und als Kathode Quecksilber oder ein Amalgam desselben mit Kupfer, Zink, Zinn oder Eisen verwandte. Dabei wurde der Strom öfter unterbrochen; „es bildet sich am negativen Pole ein Amalgam des in Freiheit gesetzten Metalles, am positiven Pole Ozon und ozonisierter Sauerstoff, und beim Unterbrechen des Stromes wird überdies das Wasser durch das Amalgam zerlegt und nascierender Wasserstoff erzeugt".

Dieses Bleichen in den alkalischen Bädern, bei welchem nach „durchgeführtem Bleichverfahren die in dem Bleichbade befindlichen Gegenstände auf den Bleichplan gebracht werden müssen", schien wohl Hermite selbst nicht als Lösung des Problems, denn er änderte das Verfahren sogleich dahin ab, dass die zu bleichenden Gegenstände in einen gasdicht geschlossenen Behälter gebracht wurden, der entweder unmittelbar oberhalb des Bleichbades angeordnet war, so dass die Gase frei in denselben entweichen und direkt auf die zu bleichenden Gegenstände einwirken konnten, oder welcher mit der Bleichküpe durch ein Zuleitungsrohr für die entwickelten Gase verbunden war; dabei wurde entweder bei gewöhnlichem oder erhöhtem Druck gearbeitet.

Der „nascierende" Wasserstoff kam dabei allerdings nicht mehr in Frage und das Ozon, welches nach diesem Verfahren entwickelt wurde, wohl auch nicht. Aber es war doch ein Versuch!

Von Interesse ist noch die folgende Tabelle von Mailfert über die Löslichkeit des Ozons in angesäuertem und in reinem Wasser[2]:

Temperatur	Löslichkeitskoeffizient in angesäuertem Wasser	
30°	0,240	1 l Wasser = 0,7 ccm H^2SO^4
33	0,224	1 l Wasser = 0,7 ccm H^2SO^4
42,7	0,174	1 l Wasser = 0,7 ccm H^2SO^4
49	0,156	„ „ = 0,9 „ „
57	0.096	„ „ = 0,3 „ „

[1]) D.R.P. Nr. 39390 vom 27. März 1886.
[2]) L'Electricien 1894, 208, p. 412.

Temperatur	Gewicht des in 1 l Wasser gelösten Ozons	Gewicht des in 1 l Gasgemisch enthaltenen Ozons	Verhältnis dieser beiden Gewichte des Ozons oder Löslichkeitskoeffizienten des Ozons
	mg	mg	
0°	39,4	61,5	0,641
6	34,3	61,0	0,502
11,8	29,9	59,6	0,500
13	28,0	58,1	0,482
15	25,9	56,8	0,456
19	21,0	55,2	0,381
27	13,9	51,4	0,270
32	7,7	39,5	0,195
40	4,2	37,6	0,112
47	2,4	31,2	0,077
55	0,6	19,2	0,031
60	0,0	12,3	0,000

Wasser.

Reines Wasser leitet die Elektricität so gut wie gar nicht; bei der Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser wird nicht dieses, sondern das Hydrat H^2SO^4, $^1/_2 H^2O$ zersetzt. Die vom Strome 1 in 1 Sekunde zersetzte Menge Wasser, das elektrochemische Aequivalent des Wassers, beträgt nach Kohlrausch[1]) 0,009476. Die regelmässige Abnahme des Leitungswiderstandes beim Steigen der Temperatur von 23 bis 90° führen Exner und Goldschmidt[2]) auf die Aufnahme von Bestandteilen des Glases zurück. Das Leitungsvermögen des festen oder flüssigen Wassers wächst stetig von — 10 bis + 10° und zwar sehr rasch in der Nähe des Nullpunktes. Das spezifische Induktionsvermögen ändert sich fast gar nicht von — 9,5 bis — 2,5°, dann aber schnell bis + 5° [3]). Nach Exner[4]) zersetzt jeder Strom, dessen elektromotorische Kraft das Maximum der Polarisation in der Zersetzungszelle, und zwar zwischen Platindrähten 0,5 Daniell, übertrifft. das Wasser. Bei Elektroden aus oxydierbaren Metallen findet die Elektrolyse leichter statt; zwischen Eisen leichter als zwischen Kupfer. zwischen diesem leichter als zwischen Quecksilber. Zersetzt man Wasser durch Entladung einer Leydener Flasche unter Anwendung von Platinelektroden, so entsteht an beiden Polen Knallgas, eine Erscheinung. die Steinitz[5]) durch Polarisation und Dissociation des Wassers erklärt. welche letztere durch Erwärmung der Elektroden infolge des Entladungsstromes hervorgerufen werden kann.

Das gewöhnliche Wasser enthält bekanntermassen stets eine wechselnde Menge von verschiedenen chemischen Verbindungen, anorganischen und organischen Substanzen etc., von deren qualitativem und quanti-

[1]) Ann. Phys. **149**, p. 170.
[2]) Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien. **76**, p. 455.
[3]) Aryton u. Perry. Phil. Mag. V, **5**, p. 43.
[4]) Wien. Akad. Ber. **77**, p. 231 u. 655.
[5]) Ann. Phys. II, **13**, p. 644.

tativem Gehalte die Brauchbarkeit desselben für die verschiedenen Zwecke des täglichen Lebens, der Industrie u. s. w. abhängt.

Es sind eine Reihe von Versuchen im kleinen und im grossen gemacht worden, um unreines Wasser mit Hilfe des elektrischen Stromes zu reinigen. Die Versuche erstrecken sich auf solches Wasser, welches durch Elektrolyse zur Verwendung als Trinkwasser etc. geeignet werden soll, also auf

Gebrauchswasser und auf
Abwässer.

Die Reinigung von Gebrauchswasser stellt sich die Aufgabe, ein durch organische Bestandteile, Mikroorganismen und dergl. zum Genusse untaugliches Wasser durch elektrolytische Einwirkung gebrauchsfähig zu machen. Um dieses Ziel zu erreichen, bewirkt man in dem unreinen Wasser durch den elektrischen Strom die Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, die vermöge ihres grossen oxydierenden Einflusses die organischen Substanzen, Mikroorganismen etc. zerstören. Es lässt sich das nach Untersuchungen von Oppermann[1]) soweit erreichen, dass auf chemischem Wege, mittelst Kaliumpermanganates keine organische Substanz im elektrolysierten Wasser mehr nachzuweisen ist und dass auch auf bakteriologischem Wege mittelst Gelatineplattenkultur keine Keime von Mikroorganismen mehr aufzufinden sind.

Im unreinen Wasser etwa vorhandenes Ammoniak und salpetrige Säure werden bei der Elektrolyse ebenfalls oxydiert.

Es handelt sich also bei dieser Wasserreinigung um Oxydationswirkungen, und es muss vor allem danach gestrebt werden, möglichst grosse Mengen der oxydierenden Agentien in das Wasser zu bringen.

Aus diesen Gesichtspunkten hat man während der Elektrolyse in das Wasser Sauerstoff geleitet, von der Ansicht ausgehend, dass dadurch die Ozonmengen vergrössert werden müssten, was freilich wohl kaum der Fall sein dürfte.

Andererseits hat man, um dadurch keinen Ozonverlust herbeizuführen, den an der Kathode entwickelten Wasserstoff aufgefangen und fortgeleitet.

Wenn aber auch die Elektrolyse des Wassers in gewünschter Weise verlaufen ist, so ist das Wasser darum noch nicht zum Genusse geeignet. Die in demselben gelösten Gase erteilen ihm einen eigentümlichen, unangenehmen Geruch und so widerlichen Geschmack, dass der Genuss des elektrolysierten Wassers brechenerregend wirkt. Es muss der ersten Reinigung noch eine zweite folgen, welche die gerügten Uebelstände beseitigt. Für diese Nachbehandlung des oxydierten Wassers wählt Oppermann[2]) eine nochmalige Elektrolyse desselben unter Anwendung von Aluminiumelektroden, welche den Zerfall von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd bewerkstelligen und durch Bildung von Aluminiumhydroxyd noch zu einer mechanischen Reinigung Veranlassung geben.

---

[1]) Oppermann, Elektrotechn. Zeitschr. 1894, p. 98.
[2]) D.R.P. Nr. 76858.

Für die Ausführung seines Verfahrens ändert Oppermann die Methode, je nachdem es sich um Klein- oder Grossbetrieb handelt.

Für den Kleinbetrieb schlägt er ein Fass von Holz oder ein emailliertes Eisengefäss von etwa 1 hl Fassungsraum vor, in welchem sich zwei Paare von Elektroden befinden; ein Paar aus Platindraht oder gut verplatiniertem Silberdraht, am besten in Form flacher Uhrfedern, und ein Paar aus Aluminiumblechen. Die ersteren können etwa in halber Höhe des Behälters so angebracht sein, dass die Stiele derselben durch die Wandungen des Gefässes durch einander gegenüber befindliche Spunde hindurchgehen und so, dass die Spiralelektroden in horizontaler Lage dicht übereinander sich befinden.

Die Aluminiumelektroden sind zweckmässig hängend anzubringen und zwar an einen Verschlussdeckel, der in seiner Mitte eine runde Oeffnung hat, um den Behälter mittelst eines Schlauches mit Wasser füllen zu können.

Endlich befindet sich unten seitlich an dem Gefässe noch eine einfache Filtriervorrichtung, sowie ein einfaches Rührwerk im Fasse.

Man arbeitet zur Oxydation mit Strömen von 50 bis 60 Amp., welche man so lange wirken lässt, bis das Wasser auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung himmelblau gefärbt wird.

Dann schaltet man den Strom auf die Aluminiumelektroden um und reduziert denselben, wenn möglich, auf niedere Spannung. Man wartet, bis Jodzinkstärkelösung nicht mehr bläut, worauf man den Strom ausschaltet, den Niederschlag etwas absitzen lässt und filtriert.

Für den Grossbetrieb stellt Oppermann das wirksame Ozonknallgas nicht aus dem zu reinigenden Wasser, sondern aus stark gekühlter, verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) mittelst hochgespannter Ströme und Platindrahtelektroden her und leitet dasselbe unter starkem Drucke so lange durch das zu reinigende Wasser, bis es seines Gehaltes an wirksamen Agentien völlig beraubt ist, worauf es Gasometern zugeführt wird und in geeigneter Weise verwendet werden kann.

Dann gelangt das ozonisierte Wasser in offene gemauerte oder zementierte Bassins, in denen, einander gegenüberstehend, eine genügende Anzahl dicker Aluminiumblechelektroden vertikal angeordnet sind; damit der Thonerdeniederschlag sich nicht zwischen den Elektroden festsetzen und zu Kurzschlüssen Veranlassung geben kann, muss das Wasser in steter Bewegung gehalten werden. Die Anzahl der Zellen richtet sich nach Stromstärke und Zeit und ist so zu wählen, dass das Wasser nach dem Durchgange durch die letzte Zelle völlig frei von Ozon ist. Die Ströme werden von niederer Spannung, aber höherer Intensität gewählt.

Aus der letzten Zelle gelangt das Wasser in ein Klärbassin und dann zu den Filtern.

Jede Zersetzungszelle muss schliesslich noch mit einer Ablassvorrichtung dicht über dem Boden versehen sein, damit der dort angesammelte Niederschlag für sich allein abgelassen und zu den Pressen gelangen kann. Diese Thonerdeniederschläge können natürlich geeignete Verwendung finden.

Nach Oppermanns Mitteilungen werden mit Hilfe dieses Verfahrens auch in jeder Beziehung schlechte Wässer, die z. B. *pathogene* Bakterien, niedere Tiere, Algen u. s. w. enthalten, so ge-

reinigt, dass sie allen Anforderungen an ein gutes Trinkwasser genügen.

Salzberger[1]) klärt das zu reinigende Wasser mit Kalkbrei, fällt den Kalk mit Kohlendioxyd und elektrolysiert das Wasser dann in einem Gefässe, welches einen Metallmantel mit vielen länglichen Schlitzen und ein Rührwerk mit jalousieartig geformten Platten enthält; Mantel und Platten dienen als Elektroden und sind aus Kohle und Aluminium hergestellt.

Inwieweit diese Vorschläge Aussicht haben, ins praktische Leben einzugreifen, muss sich noch ergeben. Zahlreicher sind die im grossen Massstabe unternommenen Versuche zur Reinigung von Abwässern.

Webster war wohl der erste, der derartige Versuche im grossen Stile ausführte. Sein Verfahren bestand in einer Elektrolyse des Wassers zwischen Eisenelektroden; mannigfache Veränderungen erlitten die in dem Wasser vorhandenen Stoffe dabei wohl, doch bestand die Hauptwirkung in der Bildung von Eisenhydroxyd, welches alle suspendierten Stoffe niederschlug. Das Verfahren wurde in Salford bei Manchester probiert. Die Electrical Purification Association[2]) baute einen Kanal von 25 m Länge, für 13000 l pro Stunde, in den man 364 Eisenplatten von je 2 Ztr. Gewicht einsetzte und abwechselnd mit den Polen einer Dynamomaschine zu 50 Volt und 50 Amp. verband; die 34 Tonnen Eisen verloren in einigen Monaten über 1 Ztr. an Gewicht, so dass Salford jährlich über 700 Tonnen Eisen zur Reinigung der Abwässer brauchen würde.

Das abfliessende Wasser war gut.

Es mag bemerkt werden, dass die elektrische Behandlung die Zahl der Mikroorganismenkeime verringert, wenigstens wenn stärkere Ströme und grosse Platten verwandt werden; nach 48 Stunden sind die Keime aber wieder höchst munter, so dass die Wirkung keine nachhaltige ist[2]). Ein Zusatz von Kochsalz, der zur Chlorentwickelung führt, ist in dieser Beziehung von gutem Erfolge.

Auf dieser Basis, der elektrolytischen Chlorentwickelung, beruht auch die Mehrzahl der Abwasserreinigungsvorschläge.

Hermite hat ein Verfahren zur Desinfektion von Abwässern aller Art, Fäkalien etc. in Vorschlag gebracht, welches auf der elektrolytischen Zersetzung von Chloriden beruht und grosses Aufsehen erregt hat. Er verwendet zur Ausführung desselben Meerwasser oder eine geeignete Mischung von Natrium- und Magnesiumchlorid.

Mit dem Verfahren sind in verschiedenen Städten Versuche gemacht worden und zwar mit verschiedenem Erfolge. So äussert sich eine Kommission, welche durch den Pariser Conseil Central d'Hygiène nach Havre zum Studium der dortigen Versuche gesandt war, sehr ungünstig: „Wir sind nicht im stande, irgend einen Schluss aus den Versuchen zu ziehen, welche mit den zuerst von der Stadt Havre gesandten flüssigen Abwässern ausgeführt worden sind, weil wir zunächst wissen müssen, ob die Flüssigkeiten der Schwemm- und Sammelrohre während der kurzen Zeit, welche verrinnt, bis sie das Meer erreichen, sterilisiert worden sind. Gerade in dieser Zeit bringen sie dem all-

---

[1]) D.R.P. Nr. 75377.

[2]) Fermi, Zeitschr. angew. Chem. 1891, p. 681.

gemeinen Gesundheitszustande die grössten Gefahren. Die ersten uns eingesandten Proben waren mehr als 2 Monate mit der elektrolysierten Flüssigkeit in Berührung gewesen.

Im Falle der Schwemmabwässerung müssen wir feststellen, dass die nach Hermites Verfahren behandelten Abwässer unreiner erscheinen. als die durch das Wasser der städtischen Kanäle abgeführten Massen: denn wir waren nicht im stande, der grossen Menge von Verflüssigungsorganismen wegen, eine Bakterienzählung vorzunehmen. Nach den vorliegenden Proben zu urteilen, ist der Hermite-Prozess für die Schwemmkanalisation bezw. Stromreinigung überflüssig.

Die Sammelrohre betreffend stellen wir fest, dass die Einführung von Flüssigkeiten in Flüsse während der Dauer der Anlegung eines Kanalisationssystems, wie sie Hermite empfiehlt, gefährlich ist. Denn wir haben keinerlei Sterilisierung der verdünnten Flüssigkeit bemerken können, selbst nachdem sie mit der sog. Sterilisierflüssigkeit 24 Stunden in Berührung gewesen war. Um nun endlich den Fall eines vollendeten Kanalsystems zu berücksichtigen, so ist es klar, dass eine teure Flüssigkeit auch dann überflüssig wäre. wenn sie wenigstens das leistete, was man durch das gewöhnliche Schwemmsystem erreichen kann" [1]).

Zu ganz anderen Resultaten ist man zu Ipswich in England gekommen. Ein darüber von Farman vor der Soc. internat. des électriciens zu Paris gegebener Bericht besagt, dass nach der Entdeckung des sehr billigen Hermitins, das wirksamer sei als alle anderen Desinfektionsmittel, kein Hindernis mehr besteht, die Kloaken mit diesem Desinfektionsstoffe zu überschwemmen [2]).

Die zur Produktion des Hermitins benutzten Apparate sind sehr einfach. Der tragbare Apparat, Modell C (Fig. 179) [3]), kann pro Stunde 250 g Chlor herstellen. Die zur Zersetzung des Seewassers dienende Wanne enthält 2 Wellen, welche eine Reihe von Zinkscheiben tragen und durch 2 Schrauben ohne Ende in Bewegung gesetzt werden. Zwischen jeder dieser Scheiben liegen 4 Glasstangen, welche mit einem Platingewebe [4]) bedeckt sind. Das Meerwasserbad und die Platinscheiben sind mit dem positiven Pole der Dynamomaschine, die Zinkscheiben mit dem negativen Pole verbunden.

Das Platin als Anode ist der einzig brauchbare Stoff. welcher der Wirkung des Chlors und des entstehenden Sauerstoffs widersteht.

Zwei Reservoire A und B nehmen die Flüssigkeit nach ihrem Durchgange durch den Elektrolyseur auf. Eine Pumpe drängt die Flüssigkeit von neuem von AB nach E zurück. um ihren Chlorgehalt zu erhöhen. Hat man die verlangte Chlormenge pro Liter Lösung erreicht. so stellt man die Elektrolyse ein. Die Dynamomaschine leistet 2500 bis 3000 Amp. bei 6 Volt.

In dieser Gestalt dient der Apparat in Centralen zur Produktion des Desinfektionsstoffes, welcher, wie das Wasser oder Gas. in die Wohnungen und zu desinfizierenden Häuser geleitet wird.

---

[1]) Industries 16 (1894). — Zeitschr. Elektrochem. u. Elektrotechn. 1. p. 23.
[2]) Bull. de la soc. internat. des électriciens 1895. 12. p. 51. — Zeitschr. f. Elektrochemie 2. p. 68.
[3]) Aus Zeitschr. f. Elektrochemie.
[4]) D.R.P. Nr. 78766.

Um die elektrische Energie wie bei der Beleuchtung mit hoher Spannung zu benutzen, haben Hermite, Paterson und Cooper folgenden Apparat konstruiert[1]).

Die eigentliche Elektrolysiervorrichtung besteht aus den Zink- oder verzinkten Rohren A als Kathoden und den Platindrähten B als Anoden,

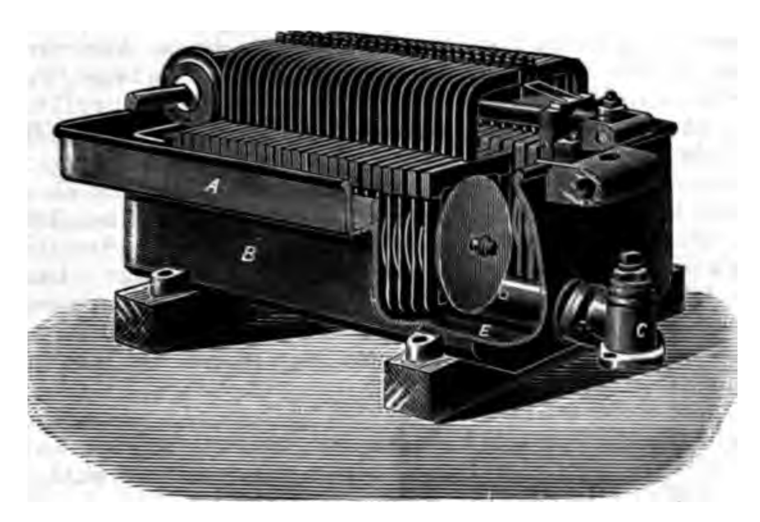


Fig. 179. Apparat zur Herstellung von „Hermitin".

in Serie geschaltet (Fig. 180 und 181). Durch Rohre a aus nicht leitendem Materiale wird den einzelnen Zinkrohren von C aus die zu elektrolysierende Flüssigkeit, Meerwasser, zugeführt, um als schwache Hypochloritlösung durch das Sammelrohr D ihrem Bestimmungsorte zugeführt zu werden. Oben in der das Ganze bedeckenden Glocke ist ein Rohr K zum Entlassen etwa sich entwickelnder Gase (Wasserstoff) vorgesehen.

Die Kosten der elektrischen Desinfektion sind folgende: 1 g Chlor verlangt 10 Watt-Stunden.

$$1000 \text{ g} = \frac{10 \times 1000}{24 \times 736 \times 0{,}8} = 0{,}48 \text{ PS. in 24 Stunden.}$$

Rechnet man die PS. in 24 Stunden à 1 Fr., so kostet das Kilogramm Chlor im Zustande von Hypochlorit 0,50 Fr. für die Seehäfen.

Nach den in Ipswich in 2 Monaten gemachten Erfahrungen bedarf man 1 g Chlor pro Kopf und 24 Stunden, um eine vollständige Geruchlosigkeit der Gossen herzustellen, was eine Jahresausgabe von 0,1825 Fr. pro Einwohner ergiebt. Um eine völlige Reinigung vorzunehmen, müsste man diese Zahl etwa verdreifachen.

Muss man das Seewasser durch gereinigtes Salz à 5 Frs. pro 100 kg künstlich herstellen, so gelangt man zu einem Preise von

[1]) Engl. Pat. Nr. 6497 von 1894. — Zeitschr. f. Elektrochemie 2, p. 51. — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 251. — L'Electricien 1895, 215, p. 85.

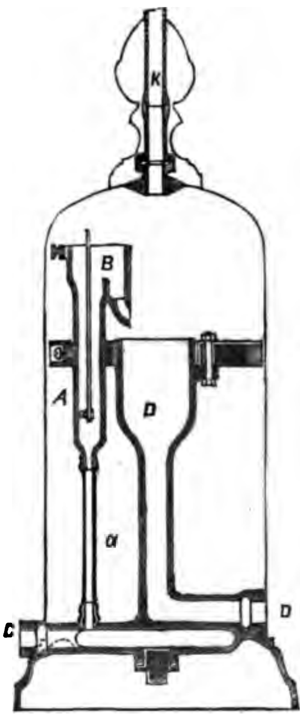


Fig. 180. Apparat zur Wasserreinigung von Hermite, Paterson u. Cooper. Vertikaldurchschnitt.

2,50 Frs. pro Kilogramm Chlor, wodurch die Desinfektion der Gossen ca. 0,90 Fr. pro Kopf und Jahr kosten würde.

Anscheinend sehr sorgfältige Versuche sind von Roscoe und Lunt in der Hermite-Anlage der Stadt Worthington, England, über den praktischen Wert des Verfahrens angestellt worden [1]), auf die etwas näher eingegangen werden soll.

Die elektromotorische Kraft in Worthington wird von einer Strassenlokomobile von 7 PS. erhalten; die Maschine dient nicht nur zum Antriebe des Dynamo, welcher den für die Elektrolyse des Seewassers verwendeten Strom erzeugt, sondern auch zum Pumpen des Seewassers aus den städtischen Wasserkarren mittelst einer Rotationspumpe in zwei, und ebenso der fertigen Flüssigkeit von ihren Behältern in andere, auf einer Erhöhung aufgestellte Sammelbecken. Die Behälter, welche ca. 1 cbm Inhalt haben, enthalten jeder etwa 1000 l = 220 Gallonen.

Von den Sammelbecken fliesst das elektrisch zersetzte Seewasser durch seine Schwere in 10 l fassende Behälter der Wasserklosetts von 14 angeschlossenen Häusern und in die von zwei öffentlichen Aborten, welche von Arbeitern in der Nähe der neuen Drainagewerke benutzt werden.

Der vom Dynamo erzeugte Strom beläuft sich auf etwa 6 Volt × 250 Amp.

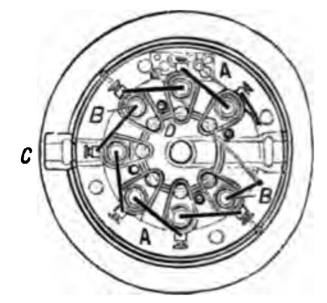


Fig. 181. Wasserreinigungsapparat von Hermite etc. Horizontaldurchschnitt.

Diese Werte werden durch ein Voltmeter und ein Ampèremeter gemessen, welche vor dem ersten Sammelbecken angebracht sind; die Instrumente wurden am Ende der Versuche durch Vergleiche mit den Musterinstrumenten geaicht.

Die Dynamomaschine besitzt Nebenschlusswickelung; ihre Hauptkabel sind durch das Ampèremeter zu dem Elektrolyseur geführt, welcher ca. 50 l enthält.

Die Kathoden bestehen aus einem Dutzend runder Zinkscheiben von 22 bis 25 cm Durchmesser, die beständig um eine Achse, mittelst einer Schraube ohne Ende, gedreht werden und bei ihrer Umdrehung ihre Oberflächen reinigen und von dem Magnesiumhydrat-Niederschlage befreien, welcher sich sonst an ihnen festsetzen würde (s. o.). Hierbei

---

[1]) Journ. of the Soc. chem. Ind. 1895, p. 225. — Zeitschr. f. Elektrochem. 2, p. 69, 88, 107.

schieben die Scheiben gegen Zinkmesser, welche mit ihnen im Kontakte längs ihres Durchmessers angeordnet sind.

Die Anoden bestehen aus 44 Cylindern von feiner Platindrahtgaze, welche einmal um je 44 Glasstäbe gewickelt ist, die als Träger dienen. Dieselben sind mit der positiven Klammer der Dynamomaschine metallisch verbunden.

Vier von diesen Platingaze-Elektroden sind zwischen jedem Zinkscheibenpaare angeordnet, zwei auf jeder Seite ihrer Umdrehungsachse, und tauchen während der Elektrolyse ca. 22 bis 25 cm tief in das Seewasser ein.

Während der Elektrolyse wird das Seewasser beständig durch die Rotationspumpen von dem ersten Sammelbecken durch den Elektrolyseur und wieder in den ersteren zurückgepumpt, und die Flüssigkeit cirkuliert so mit einer Geschwindigkeit, welche von der Stärke des in dem Endprodukte zu erhaltenden wirksamen Chlors abhängt; die benutzte Stärke war ½ g wirksames Chlor per Liter elektrisch zersetzten Seewassers.

Das elektrisch zersetzte Seewasser ist eine reine farblose Flüssigkeit von schwachem Chlorgeruche und alkalischer Reaktion gegen Lackmus, die bei Zugabe von Säuren Chlor entwickelt.

Nachdem eine grosse Menge Seewasser elektrisch zersetzt ist, bedecken sich die Seiten des Elektrolyseurs mit weissem Magnesianiederschlage, während eine grössere Menge desselben auf dem Boden des Sammelbehälters sich ansammelt.

Die Umsetzungen, welche sich bei der Elektrolyse von Seewasser abspielen, sind zweifellos komplizierter Natur[1]; für den vorliegenden Zweck genügt die Thatsache, dass ein lösliches Hypochlorit als wirksames Agens in der Lösung erzeugt wird, dessen wirksames Chlor durch Titration von 50 bis 100 l des zersetzten Seewassers mit $^1/_{10}$ N-Arsenlösung und Jodstärke als Indikator festgestellt wird.

Auf die einzelnen Versuche von Roscoe und Lunt und die Art ihrer Ausführung kann hier nicht eingegangen werden; die angeführte Litteratur giebt darüber Aufklärung. Aber die Resultate der Untersuchung seien zusammengestellt wiedergegeben:

1. Elektrisch zersetztes Seewasser von ½ g Chlor per Liter, welches Hermite zum Gebrauche vorschlägt, ist sehr unbeständig und verliert über 90 % seiner Stärke in 24 Stunden, ist daher als Desinfektionsmittel ganz nutzlos.

2. Eine Dynamomaschine, welche 250 Amp. und 6 Volt liefert, muss ca. 2½ Stunden laufen, um 1000 l oder 220 Gallons elektrisch zersetztes Seewasser von ½ g Chlor per Liter herzustellen, während sie fast 5 Stunden beansprucht, um eine Lösung von 0,75 g zu erzeugen.

3. Eine Lösung von 0,75 g oder 1 g ist weit haltbarer als eine solche von 0,5 g; denn während die letztere in 24 Stunden 90 % verliert, erleidet erstere in gleicher Zeit nur eine Einbusse von 34 % bezw. 10 %.

4. Die Hermite-Flüssigkeit von selbst 1 g Stärke scheint zum Sterilisieren einer Brühekultur des Bacillus subtilis communis mit reifen Sporen ganz ungeeignet. Dies ist noch zutreffend, wenn die Lösung

---

[1]) Cf. darüber Journ. Soc. chem. Ind. 6, p. 170, 246, 337; 7, p. 292 u. 726.

in zehnfacher Menge des Kulturvolumens benutzt wird und 2½ Stunden wirken darf.

5. Bei einer grossen Reihe von Versuchen mit dem Bacillus coli communis in künstlichen Brühekulturen ist eine Stärke von 0,25 g nur wirksam, wenn sie spätestens ½ Stunde nach ihrer Herstellung und in grossen Mengen (1 : 10) benutzt wird.

6. Eine 0,25 g starke Lösung ist in der Praxis 6 Stunden nach ihrer Zubereitung infolge ihrer Unbeständigkeit nutzlos.

7. Eine Lösung von 0,5 g ist nur wirksam, wenn sie innerhalb ½ Stunde nach ihrer Bereitung benutzt und in doppeltem Volumen der Kulturmasse gebraucht wird, während nach 6 Stunden nach der Herstellung wenigstens das Fünffache des Kulturvolumens verwendet werden muss. Wird die Lösung in 24 Stunden nicht benutzt, so wird sie wertlos.

8. Eine Lösung von 0,75 g ist ½ Stunde nach ihrer Herstellung wirksam, wenn eine der Brühekultur des Bacillus coli communis gleiche Menge benutzt wird, während 24 Stunden nach ihrer Herstellung wenigstens die doppelte Lösungsmenge notwendig ist, um in ½ Stunde eine Sterilisierung zu erzeugen.

9. Eine Lösung von 1,0 g ist in ½ Stunde gleichen Mengen der Kulturen gegenüber wirksam, selbst wenn die Lösung 24 Stunden alt ist, aber selbst diese Stärke mit grossem Volumen (1 : 10) wird reife Sporen des Bacillus subtilis nicht sterilisieren.

10. Die Hermite-Flüssigkeit von selbst grosser Stärke ist unfähig, feste Fäkalstoffe zu zerstören oder aufzulösen und wird das Innere von harten Stuhlgängen selbst nach verlängerter Durchweichung nicht sterilisieren.

11. Die Hermite-Flüssigkeit von 0,25 g Stärke wirkt als vorzüglicher Geruchzerstörer.

12. Die eine Woche lang durchgeführten Versuche mit den zwei öffentlichen Wasserklosetts in Worthington unter Benutzung einer Lösung von 0,8 g zeigen, dass der Ausfluss praktisch steril ist, nur Sporen des Bacillus subtilis oder Bacillus mesentericus vulgatus blieben augenscheinlich am Leben; es muss aber bemerkt werden, dass eine grosse Menge fester Fäkalien und Papier in dem Auffangebecken unaufgelöst zurückblieben, und wenn dieselben mechanisch aufgebrochen wurden, um dann durch die Röhren mit frisch elektrisch zersetztem Wasser fortgeschwemmt zu werden, zeigte sich der zurückbleibende Abfluss nicht nur faulig aussehend, sondern auch nicht steril und enthielt eine grosse Menge organischer Stoffe. —

In ganz derselben Weise wie Hermite desinfiziert Woolf in New-York Abwässer mit elektrolysiertem Seewasser, welches er „Elektrozone" nennt [1]).

Schwefel, S = 31,98.

Der elektrische Strom zersetzt die Sauerstoffverbindungen des Schwefels unter geeigneten Bedingungen mit grosser Leichtigkeit unter Abscheidung von Schwefel. So zerfällt Schwefeldioxyd durch

---

[1]) *Electr.* Engineer. New-York. **16**, p. 53. 58. 144.

den Funkenstrom des Induktionsapparates in Schwefel und Schwefeltrioxyd nach der Gleichung

$$3SO^2 = 2SO^3 + S.$$

Die Zersetzung dauert aber nur so lange, bis das gebildete Trioxyd eine gewisse Dampftension erreicht hat, dann hört sie auf. Bringt man aber etwas konzentrierte Schwefelsäure in das Eudiometer, welche das Trioxyd beständig absorbiert, so wird das Gas vollständig zersetzt [1]).

Ebenso wird das Schwefeldioxyd durch elektrisch zur Weissglut erhitzten Kohlenstoff zerlegt, wobei Schwefel und Kohlenoxyd entstehen [2]).

Das Schwefeltrioxyd wird durch den elektrischen Strom nicht zersetzt, weil es ein Nichtleiter der Elektricität ist [3]); bei der Elektrolyse einer Lösung in Schwefelsäure scheidet sich am positiven Pole Sauerstoff, am negativen Pole Schwefel, der die Lösung blau färbt (Schwefelsesquioxyd?) ab [4]).

Elektrolysiert man eine Lösung von Schwefeldioxyd in Wasser, so wird dieselbe unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Dieser Reaktion kann man dadurch eine andere Richtung geben, dass man die Elektrolyse in Gegenwart von Halogenwasserstoffsäuren ausführt, wobei das Halogen — vorzugsweise Chlor —, welches ebenfalls abgeschieden wird, oxydierend wirkt, so dass sich nach der Gleichung

$$Cl^2 + SO^2 + 2H^2O = 2HCl + H^2SO^4$$

Schwefelsäure bildet, während der Halogenwasserstoff regeneriert wird [5]).

Der elektrische Strom vermag indessen nicht nur die Schwefeloxyde zu zerlegen, er kann unter geeigneten Umständen solche auch aufbauen; so entsteht z. B. Schwefeldioxyd, wenn elektrische Funken durch ein Gemenge von Schwefeldampf und Kohlendioxyd, Stickoxydul oder Stickstoffoxyd schlagen; Sulfurylhyperoxyd durch Einwirkung eines kräftigen, elektrischen Stromes auf ein trockenes Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoff; Ueberschwefelsäure und Sulfurylhyperoxyd bei der Elektrolyse von konzentrierterer Schwefelsäure (s. u.).

Die vielen Erfolge, welche der Wärmewirkung des elektrischen Stromes zu danken sind, haben auch zu Versuchen Anlass gegeben, die Schwefelsäure mittelst elektrischer Hitzung zu konzentrieren [6]).

A. H. Bucherer [7]) stellt darüber folgende Berechnungen an: Unter der Annahme, dass die Konzentration einer 60grädigen Säure auf 66° Bé erfolgen soll, berechnet sich die nötige Wärmemenge und daraus die Anzahl der Pferdekraftstunden:

Für 100 kg Säure von 66° Bé., welche aus 117 kg Säure von 60° Bé. entstehen würde, ergiebt sich

1. Erhitzung von 60° Säure von 18° C. auf 330° C.	=	10,296 Cal.
2. Erhitzung und Verdampfung von 17 kg Wasser	=	12,383 „
3. Bildungswärme von 60° aus 66° + $^1/_2$ H^2O . .	=	10.000 „
Zusammen	=	32,679 Cal.

[1]) Deville, Compt. rend. **60**, p. 317. — Ann. Chem. **185**, p. 94.
[2]) Lepzius, Ber. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 1637.
[3]) Magnus, Ann. Phys. **104**, p. 553.
[4]) Aimé, Journ. prakt. Chem. **6**, p. 79.
[5]) Wacker, Engl. Pat. Nr. 3183 v. 1895.
[6]) S. z. B. D.R.P. Nr. 83526.
[7]) Chem. Ztg. 1893, p. 1597.

Dieselben sind äquivalent 32,679 × 4,2 × 10^3 Watts pro Sekunde: und da 736 Watts = 1 Pferdekraft pro Sekunde ist, so ist der mechanische Energiewert

$$\frac{32,679 \times 4,2 \times 10^3}{736 \times 3600} = 44,2 \text{ Pferdekraftstunden.}$$

Diese Zahl wäre auf 50 Pferdekraftstunden zu erhöhen, da während der Konzentration durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung auch in gut isolierten Apparaten Energie verloren geht.

Rechnet man nun 1 Pferdekraftstunde zu 0,04 M., so würden sich die Konzentrationskosten für 1 t Schwefelsäure von 66° auf 20 M. belaufen.

C. Häussermann und Fr. Niethammer[1]) haben auf dieses Exempel die praktische Probe gemacht.

Sie operierten, obgleich sie voraussahen, dass dadurch elektrolytische Nebenwirkungen ausgeübt werden würden, zuerst mit Gleichstrom. Ein Platindraht von 0,47 mm Dicke und 30 cm Länge wurde in Form eines **W** gebogen und in ein Glas mit Schwefelsäure gebracht und ein Strom von 4 Amp. hindurchgeleitet, wobei eine Spannung von 7 Volt auftrat. Da aber der Weg durch die Schwefelsäure ein kürzerer war als der durch den Draht, so trat Elektrolyse ein, es bildete sich Schwefel, Schwefelwasserstoff etc. und trotz eines Gewichtsverlustes von 42 g hatte die Schwefelsäure nach 2½ stündiger Einwirkung nur 61,2° Bé.

Ein Versuch mit 10 Amp. und 6 Volt hatte ein gleiches Resultat.

Aus diesen und noch einigen anderen, abgeänderten Versuchen ergab sich die Nichtanwendbarkeit des Gleichstroms zur Schwefelsäurekonzentration.

Bei Anwendung eines Wechselstromes von 14 Amp. und 7 Volt stieg die Temperatur der Schwefelsäure rasch auf 285° und nach 3¼ Stunden war die Konzentration gestiegen auf 65,8° Bé. Elektrolytische Zersetzungen wurden nicht beobachtet.

Aus ihren Versuchsergebnissen berechnen Häussermann und Niethammer nun, dass zur Konzentration von 1 kg Schwefelsäure von 66° Bé. aus 60grädiger 1490 Wattstunden erforderlich sind (gegen 368 Watts nach Bucherer), so dass, wenn die Resultate im Grossbetriebe sich auch günstiger gestalten würden, eine Konzentration der Schwefelsäure mittelst elektrischer Hitzung nicht rentabel sein dürfte. —

Wie bereits erwähnt, erhält man Sulfurylhyperoxyd, Sulfurylholoxyd, SO^4, neben Ueberschwefelsäure bei der Elektrolyse einer nicht zu verdünnten, am besten 40%igen Schwefelsäure an der Anode; dasselbe kann von der Schwefelsäure getrennt werden, wenn man die Lösung mit dem 2 bis 4fachen Volum Wasser verdünnt und frisch bereitetes Baryumphosphat hinzufügt. Es bildet sich Baryumsulfat, und das Filtrat hält jene Verbindung in Phosphorsäure gelöst neben gelöstem Baryumphosphat.

Das Sulfurylchlorid ist nicht isoliert; Traube[2]) reiht es den Ver-

[1]) Chem. Ztg. 1893. p. 1907.

[2]) Traube, Ber. deutsch. chem. Ges. **22**, p. 1518; **24**, p. 1764; **25**, p. 95. — Mendelejeff, Daselbst **15**, p. 242. — Cf. Carnegie, Chem. News **64**, p. 158. — Berthelot, Compt. rend. **86**, p. 20 u. 277. — Journ. prakt. Chem. **2**, 17, p. 48. — Ann. chim. phys. V, **12**, p. 463. — Compt. rend. **90**, p. 269; **112**, p. 1481; 114.

bindungen des Wasserstoffsuperoxydes an, weil es einmal sehr leicht Wasserstoffhyperoxyd bildet, dann weil es wie dieses selbst, mit den Hyperoxyden des Bleis, Mangans und Silbers bei Gegenwart von Säuren Sauerstoff entwickelt; schliesslich, weil es in Berührung mit Platin, ebenfalls bei Gegenwart von Säuren, sich unter Sauerstoffabgabe zersetzt.

Ueberschwefelsäure-Anhydrid, S^2O^7, entsteht nach Berthelot[1]) durch Einwirkung dunkler, elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd und Sauerstoff. Es bildet ölige Tropfen, die bei 0° krystallinisch, auch zu zolllangen, durchsichtigen Nadeln erstarren; raucht sehr stark an der Luft und lässt sich bei niederer Temperatur mehrere Tage aufbewahren; nach etwa 2 Wochen zersetzt es sich von selbst.

Ueberschwefelsäure, $H^2S^2O^8$, entsteht bei der Elektrolyse von Schwefelsäure (Traube, Berthelot)[1]); sie ist in freiem Zustande nicht bekannt; neutralisiert man die elektrolysierte Schwefelsäure bei Temperaturen unter 0° mit Barytwasser oder Kalilösung, so erhält man in Lösung überschwefelsaures Baryum oder Kalium. Diese Lösungen werden, namentlich schnell in der Wärme, unter Sauerstoffabgabe zersetzt, indem folgende Gleichungen erfüllt werden:

$$K^2S^2O^8 + H^2O = K^2SO^4 + H^2SO^4 + O$$

$$BaS^2O^8 + H^2O = BaSO^4 + H^2SO^4 + O.$$

Elbs und Schönherr[2]) haben, um festzustellen, ob in Bleiaccumulatoren die Bildung von Ueberschwefelsäure angenommen werden kann, Schwefelsäure der verschiedensten Konzentration elektrolysiert; sie fanden, dass bei der Elektrolyse sehr verdünnter Schwefelsäure — unter 1,2 spez. Gew. — nur wenig Ueberschwefelsäure gebildet wird; bei einem spezifischen Gewichte der Säure von 1,35 bis 1,5 erreicht die Bildung der Ueberschwefelsäure ein Maximum; darüber hinaus nimmt sie wieder ab. Folgende Tabelle zeigt die Beobachtungsresultate:

2 Amp., $D_\alpha = 100$ Amp.

Nr.	angewandte Schwefelsäure			Ueberschwefelsäure Gramm in 1 l		% Ausbeute			
	Spez. Gew.	H^2SO^4 Gew.-%	H^2SO^4 Gramm in 1 l	nach 1 Stde.	nach 2 Stdn.	1 Stde.	2 Stdn.	im Durchschnitt	
1	1,220	30,0	366	20,1	33,8	27,7	17,9	22,8	100 cmm Säure; Temperatur 8—10° C.
2	1,250	34,5	430	37,8	76,6	28,6	26,4	27,5	Je 55 ccm Säure angewandt; Temp. 5 bis 6° C.
3	1,295	40,0	518	61,0	122,0	46,2	42,0	44,1	
4	1,345	45,5	590	72,4	153,0	54,9	55,3	55,1	
5	1,395	50,5	704	82,2	154,0	62,3	49,4	55,8	
6	1,450	55,6	806	91,8	165,4*)	69,5	40,5	55,0	
7	1,500	60,0	900	48,3†)	—	60,0	—	—	*) Nach 1/2 Stunde. †) Nach 50 Minuten 75 ccm Säure; Temperatur 8 bis 10° C.

p. 875. — Richarz, Ber. deutsch. chem. Ges. 21, p. 1670. — Hugh Marshall, Chem. Soc. Ind. 1891, p. 771.

[1]) Traube, Berthelot, l. c.

[2]) Zeitschr. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1, p. 417 u. 468.

Ausser von der Konzentration ist die Bildung der Ueberschwefelsäure von der Temperatur und der Stromdichte abhängig; mit steigender Temperatur nimmt die Ausbeute schnell ab und bei 60° zerfällt die Ueberschwefelsäure ebenso schnell wie sie entsteht. Notwendig ist eine hohe Stromdichte.

Berthelot hat seiner Zeit (l. c.) nachgewiesen, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure von 1,55 bis 1,65 spez. Gew. reichlich Wasserstoffsuperoxyd auftritt und sich allmählich das Verhältnis $2H^2O^2 : S^2O^7$ herausbildet. Neuerdings fanden Elbs und Schönherr, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure bis zu 1,5 spez. Gew. bei niederer Temperatur überhaupt kein Wasserstoffsuperoxyd auftritt; in Säure von 1,52 spez. Gew. hatte sich nach dreistündiger Elektrolyse 0,47 g H^2O^2 und 81,8 g $H^2S^2O^8$ im Liter gebildet; bei Säure von 1,7 spez. Gew. nach 3 Stunden 2,01 g H^2O^2 neben 31,73 g $H^2S^2O^8$; eine Säure von 1,6 spez. Gew. endlich ergab im Liter nach 1 Stunde 56,54 g $H^2S^2O^8$ und kein H^2O^2; nach 2½ Stunden 89,98 g $H^2S^2O^8$ und 0,8 g H^2O^2; nach 3 Stunden 91,5 g $H^2S^2O^8$ und 1,53 g H^2O^2.

Danach scheint das Wasserstoffsuperoxyd ein sekundäres Produkt zu sein; in verdünnter Schwefelsäure — bis zu 1,3 spez. Gew. — zersetzt sich die Ueberschwefelsäure allmählich, ohne erhebliche Mengen von H^2O^2 zu bilden; bei gewissen Konzentrationen verschwindet die Ueberschwefelsäure fast ganz unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, worauf diese Bildung bei noch grösserer Konzentration wieder zurückgeht. Von der Konzentration der gleichzeitig vorhandenen Schwefelsäure hängt es ab, ob bei der Zersetzung der Ueberschwefelsäure wesentlich Schwefelsäure und Sauerstoff oder Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd entstehen.

Bemerkenswert ist die Thatsache, dass sich die Ueberschwefelsäure beim sofortigen Verdünnen mit viel kaltem Wasser — dem 50fachen Volum — hält, ohne sich in Wasserstoffsuperoxyd umzusetzen. Flüssigkeiten, welche neben wechselnden Mengen Schwefelsäure 373 g und 406 g Ueberschwefelsäure im Liter enthielten, ergaben beim Verdünnen mit viel Wasser nach 2 und selbst nach 4 Tagen noch kein Wasserstoffsuperoxyd, und der ganze Gehalt an Ueberschwefelsäure war noch vorhanden.

Unter geeigneten Bedingungen kann man auch Salze der Ueberschwefelsäure erhalten.

Das Natriumpersulfat, $Na^2S^2O^8$, erhält man durch Elektrolyse von Natriumsulfat in Schwefelsäure [1]). Ein poröser Thoncylinder wird in ein Gefäss von gleicher Höhe und etwa dreifachem Inhalte gestellt. Der äussere Raum wird mit einer Schwefelsäure angefüllt, die ungefähr 1 Vol. Schwefelsäure auf 1 Vol. Wasser enthält; zu derselben wird zweckmässig von Zeit zu Zeit neue Säure gegossen bezw. die ganze Säure erneuert. Die negative Elektrode wird durch das äussere Gefäss selbst gebildet, welches von aussen her gekühlt wird. In der Thonzelle befindet sich die positive Elektrode, die zweckmässig aus einem Platindrahte oder einem kleinen Platinbleche besteht. Der Inhalt der Thonzelle wird ebenfalls durch Rohre gekühlt, die von kaltem Wasser durchströmt sind. In die Thonzelle wird eine gesättigte Lösung von

---

1) Löwenherz, D.R.P. Nr. 81404.

saurem Natriumsulfat bezw. neutralem Natriumsulfat und etwas Schwefelsäure gegossen und dann der Strom geschlossen. Von Zeit zu Zeit wird mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Man kann so die Elektrolyse 12 Stunden und länger ohne Unterbrechung gehen lassen.

Ist der untere Teil der Thonzelle von abgeschiedenem Natriumpersulfat angefüllt, so filtriert man es ab bezw. giesst die überstehende Flüssigkeit in eine andere Zelle; diese Flüssigkeit verwendet man sofort zur Fortsetzung der Elektrolyse.

Die Stromverhältnisse sind etwa derart, dass 15 Volt und 3 Amp. auf 1 qcm Anodenfläche angewendet werden, doch sind bestimmte Grenzen nicht gezogen, man erhält z. B. auch mit 6 Amp. auf 1 qcm noch gute Resultate.

Kaliumpersulfat, $K^2S^2O^8$, wird in gleicher Weise durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumbisulfat erhalten [1]). Das ausgeschiedene Salz kann umkrystallisiert werden, indem man es in heisses Wasser bis nahe zur Sättigung einträgt und nach der Filtration schnell abkühlt; dabei tritt nur geringe Zersetzung ein; dieselbe ist stärker, wenn man die Lösung einige Zeit erhitzt. Bei schneller Abkühlung erhält man kleine Säulen, bei langsamer grosse, tafelförmige und prismatische Krystalle, die triklin zu sein scheinen. 100 Teile Wasser von 0° lösen 1,77 Teile Persulfat. Die wässerige Lösung zersetzt sich in der Kälte nur langsam; sie enthält kein Wasserstoffsuperoxyd, und selbst in Berührung mit Zink bleibt wochenlang etwas Persulfat unzersetzt. Die Lösung reagiert neutral und giebt mit Metallsalzen keine Niederschläge; mit Silbernitrat entsteht nach einiger Zeit Silbersuperoxyd nach der Gleichung

$$Ag^2S^2O^8 + 2H^2O = Ag^2O^2 + 2H^2SO^4.$$

Mit Fehlingscher Lösung entsteht ein rötlicher Niederschlag von Kupferperoxyd.

Mangano- und Kobaltosalze geben beim Erhitzen mit Persulfat Niederschläge von MnO^2 und Co^2O^3.

Ferrosulfat wird schnell oxydiert; Jodkalium bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei erhöhter schnell zersetzt. Organische Farbstoffe werden langsam gebleicht; Papier und Zeugstoff zerfallen in der Lösung; Ferrocyankalium wird schnell oxydiert; Alkohol wird in der Kälte langsam, etwas schneller in der Wärme in Aldehyd verwandelt.

Die Zersetzung des trockenen Salzes beginnt bei 100° und ist bei 250° noch nicht beendet.

Der Geschmack des Salzes ist kühlend salzig mit eigentümlichem Nachgeschmacke; das frisch dargestellte Salz ist geruchlos, nimmt aber beim Aufbewahren in verschlossener Flasche einen eigentümlichen Geruch an; etwas wasserhaltiges Persulfat riecht nach Ozon.

Ammoniumpersulfat, $(NH^4)^2S^2O^8$, wird in ähnlicher Weise bereitet. Es lösen sich 58,0 bis 58,4 Teile desselben in 100 Teilen Wasser von 0°. Durch Zersetzen desselben mit Barythydrat erhält man das

Baryumpersulfat, $BaS^2O^8 + 4H^2O$; 100 Teile Wasser von 0° lösen 39,1 Teile des wasserfreien und 52,2 Teile des wasserhaltigen Salzes. Die Krystalle sind nicht zerfliesslich und zersetzen sich in wenigen Tagen unter Bildung von Baryumsulfat, am schnellsten in einer trockenen

[1]) Hugh Marshall, Journ. Chem. Soc. 59, p. 771.

Atmosphäre. Die Lösungen des reinen Salzes zersetzen sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen bleiben sie gewöhnlich bis zum Siedepunkte klar und scheiden unter Sauerstoffentwickelung auf einmal viel Sulfat ab, doch muss man lange kochen, um die letzten Spuren Persulfat zu zersetzen.

In absolutem Alkohol löst sich das feste Salz und beim Stehen scheidet sich aus der Lösung ein weisser Niederschlag aus, der das Hydrat $BaS^2O^8 + H^2O$ darstellt und in Wasser löslich, in absolutem Alkohol aber unlöslich ist. Das feste Baryumpersulfat wird schon durch geringe Erwärmung schnell zersetzt.

Das Bleipersulfat, $PbS^2O^8 + 2H^2O$ oder $+ 3H^2O$, ist zerfliesslich.

Zink- und Kupferpersulfat werden durch Umsetzung des Baryumsalzes mit Zink- bezw. Kupfersulfat dargestellt.

Natrium-Lithium-Magnesiumpersulfat herzustellen, wurde durch Elektrolyse der Lösungen der entsprechenden sauren Salze versucht. Bei den ersten beiden Salzen enthielten die Flüssigkeiten viel aktiven Sauerstoff, gaben aber keine krystallisierten Salze, vermutlich wegen zu grosser Löslichkeit derselben.

Die Lösung des Magnesiumsulfates war wenig oxydiert, und es ist möglich, dass das Magnesiumpersulfat bei der Elektrolyse auch in Lösung nicht entsteht.

Die Ermittelung der Zusammensetzung der Persulfate s. Note [1]).

Schwefelkohlenstoff, CS^2, s. S. 300.

Stickstoff, N = 14,01.

W. Gibbs[2]) beobachtete bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammoniak in Salpetersäure vom spez. Gew. 1.4 an der einen Platinelektrode das Auftreten von Stickstoff. Aehnliche Beobachtungen sind mehrfach gemacht worden, doch verläuft die Elektrolyse nie so, dass darauf eine Darstellungsmethode von Stickstoff gegründet werden könnte; selbst der Zerfall des Ammoniaks, welcher sich sowohl unter dem Einflusse des Funkenstroms eines Induktionsapparates, sowie dem der stillen Entladung vollständig vollzieht, ist dafür nicht geeignet[3]).

So wie das Ammoniak unter dem Einflusse der Elektricität in seine Elemente zerfällt, so lässt es sich auch wieder aus Stickstoff und Wasserstoff aufbauen; denn das Gemisch dieser beiden Gase lässt sich sowohl durch den Induktionsfunken, wie durch stille Entladung chemisch verbinden[4]). H. Davy beobachtete Ammoniakbildung bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers am negativen Pole.

So wie mit Wasserstoff, lässt sich der Stickstoff auch mit Sauerstoff vereinigen; bei genügend hoher Temperatur können unter Anwendung von Elektricität sogar ganz erhebliche Mengen Stickstoff direkt mit Sauerstoff verbunden werden.

---

[1]) Löwenherz, Chem. Ztg. 16, p. 838.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, p. 1388.
[3]) London Royal Soc. Proc. 12, p. 424. — Ann. Chem. Pharm., Suppl. 2, p. 262. — Chem. News 18, p. 121.
[4]) Morren, Compt. rend. 74, p. 482 u. 562. — Perrot, Compt. rend. 61. — Wagner, Jahresber. 1874, p. 88.

J. J. Thomson und R. Threlfall[1]) glauben unter dem Einflusse elektrischer Entladungen in reinem Stickstoff die Bildung einer allotropen Modifikation des Stickstoffs erkannt zu haben. Sie beobachteten nämlich beim Hindurchleiten elektrischer Entladungen, die unter einem Drucke von nicht mehr als 20 mm standen, eine Volumveränderung, die bei 8 mm Druck 8—10 % des ursprünglichen Volums betrug und dann durch längeres Erwärmen auf 100° wieder völlig aufgehoben wurde.

Berthelot fand[2]), dass unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladung viele organische Körper bei gewöhnlicher Temperatur Stickstoff absorbieren, so z. B. Benzol, Terpentinöl, Cellulose, Dextrin u. a.

Alle diese Reaktionen haben bisher nur ein rein theoretisches Interesse gehabt. Die Elektrochemie sucht aber, den Stickstoff auch praktisch nutzbar zu machen.

Siemens & Halske haben ein Patent angemeldet auf Darstellung von Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff mittelst dunkler elektrischer Entladung.

Darling und Forrest[3]) wollen Salpetersäure darstellen, indem sie geschmolzenes Alkalinitrat in dadurch nicht angreifbaren Metallbehältern, z. B. aus Aluminium, mit Gusseisenelektroden elektrolytisch zersetzen. An der Kathode soll sich Alkalimetall abscheiden, während an der Anode ein Gemenge von $NO^2 + O$ auftreten soll, welches durch Wasser in Woulffsche Flaschen geleitet wird, wobei Salpetersäure entsteht und Sauerstoff entweicht. Auf Verwendbarkeit macht das Verfahren wohl keinen Anspruch.

Die ergiebige Acetylenquelle — das Calciumcarbid — erinnert daran, dass unter dem Einflusse elektrischer Funken der Stickstoff mit Acetylen unter Bildung von Cyanwasserstoff reagiert, im Sinne der Gleichung

$$C^2H^2 + N^2 = 2HCN.$$

Eine interessante Reaktion spielt sich bei der Glimmentladung in Stickstoff bei Gegenwart von Natrium ab; es bildet sich Stickstoffnatrium, welches sich in der Nähe der Anode als mehr oder weniger dunkel rotbrauner Beschlag niederschlägt[4]).

Nitrose, Nitrosylschwefelsäure, welche aus starker Schwefelsäure von 1,837 spez. Gew. hergestellt war und in 1 ccm 0,00316 g N^2O^3 enthielt, entwickelte bei der Elektrolyse[5]) anfangs an der Anode lebhaft Sauerstoff; an der Kathode schied sich in derselben Zeit weniger, vorwiegend aus Stickoxyd bestehendes Gas ab, doch hatte schon nach ½ Stunde die Gasentwickelung hier die Oberhand; die Stickoxydmenge nahm immer ab, so dass schliesslich fast nur Wasserstoff entwickelt wurde, obwohl die Lösung noch reichlich Nitrosylschwefelsäure enthielt. Es wird dies dadurch erklärt, dass am positiven Pole eine Oxydation der Nitrose unter Bildung von Salpetersäure stattfindet, welche am negativen Pole dann wieder Nitrosylschwefelsäure liefert. Ammoniak oder Hydroxylamin waren nicht nachzuweisen.

---

[1]) London Royal Soc. Proc. **40**, p. 329.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **9**, p. 962, 1031 u. 1609.
[3]) D.R.P. Nr. 83097; cf. Gerardin. Compt. rend. **58**, p. 728.
[4]) Zehnder, Wiedem. Ann. Phys. Chem. 1894, **52**, p. 56.
[5]) Gurcman. Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1894, **7**, p. 161.

Die Elektrolyse von Nitrose, welche aus Schwefelsäure vom 1,55 spez. Gew. hergestellt war und 0,0335 g N^2O^3 in 1 ccm enthielt, lieferte in Bezug auf Gasentwickelung ähnliche Resultate. Die rückständige Säure war aber frei von Nitrosylschwefelsäure.

Auch in diesem Falle war weder Ammoniak noch Hydroxylamin nachzuweisen.

Phosphor, P = 30,96,

stellen Parker, Robinson und Readman mit Hilfe des elektrischen Stromes her. Sie schliessen die Phosphate entweder mit Schwefelsäure auf oder vermischen einfach fein gepulvertes Phosphat, Kohle und Sand und setzen dieses Gemisch in einem kleinen elektrischen Ofen zwischen Kohleelektroden der Stromwirkung aus. Bald nach Stromschluss treten unter heftiger Reaktion Phosphordämpfe auf, die in Kupfergefässen kondensiert werden; man sticht die Schlacke ab und füllt durch einen Trichter neues Material nach.

Aus eisenfreien Phosphaten sollen 86 % des Phosphors auf diese Weise gewonnen werden.

Die Electrical Construction Company in Wednesfield stellte auf diesem Wege 1893 täglich 150 kg eines schönen blassgelben Phosphors dar[1].

Trotzdem verdient nach Preeze[2] das Verfahren nicht viel Vertrauen.

Nebenbei sei bemerkt, dass Parker und Robinson in einem ähnlichen Ofen auch Schwefelkohlenstoff darstellen, während Torres Schwefelkohlenstoff durch den Lichtbogen, der über Kohle und Schwefel, Pyrit u. dergl. springt, gewinnt[3].

Arsen, As = 74,9.

Das Arsen lässt sich aus den Erzen, in denen es sehr häufig als Arsentrisulfid enthalten ist, in derselben Weise wie das Antimon durch Behandlung mit Alkali-Sulfiden-Sulfhydraten oder Polysulfureten in Lösung bringen. Dazu werden die Erze gepulvert und mit der Lösung eines Alkalisulfhydrates ausgezogen, wobei sich folgende Gleichungen vollziehen:

$$As^2S^3 + 6NaHS = (As^2S^3 . 3Na^2S) + 3H^2S.$$

$$As^2S^3 + 6KHS = (As^2S^3 . 3K^2S) + 3H^2S.$$

$$As^2S^3 + 6NH^4 . HS = [As^2S^3 . 3(NH^4)^2S] + 3H^2S.$$

Die so gewonnene Lauge wird alsdann in genau derselben Weise wie es beim Antimon (S. 301) ausführlich beschrieben ist, der Elektrolyse unterworfen, wobei der an der Kathode sich abspielende Fällungsprozess in folgenden Gleichungen sich wiederspiegelt:

$$(As^2S^3 . 3Na^2S) + 6H = As^2 + 6NaHS.$$

$$(As^2S^3 . 3K^2S) + 6H = As^2 + 6KHS.$$

$$[As^2S^3 . 3(NH^4)^2S] + 6H = As^2 + 6NH^4 . HS.$$

---

[1] Elektrot. Zeitschr. 1892, p. 144.
[2] Preeze, Inaug.-Address, Inst. Engineers, January 1893.
[3] Chem. Industr. 1893, p. 143.

Man gewinnt, wenigstens theoretisch, so sämtliches Arsen und gleichzeitig die Anfangslauge zurück, welche zur Aufnahme von Schwefelarsen neuen Mengen Erzklein zugeführt wird.

Da die Reaktionen nicht ganz so glatt verlaufen, wie es die obigen Formelgleichungen andeuten, so wird natürlich ein Teil der Sulfhydrate während der Prozesse verbraucht werden, der periodisch ersetzt werden muss[1]).

Im übrigen sei auf das Antimon verwiesen.

Scheeles Grün, Mineralgrün, arsenigsaures Kupfer, $Cu^2As^2O^6 + 2H^2O$, wird nach folgendem Verfahren[2]) elektrolytisch gewonnen: In ein Bad, welches mit einer 8%igen Lösung von Natriumsulfat gefüllt ist, bringt man Platten aus Kupfer und leitet den Strom durch. Das Bad wird durch eine Dampfschlange erhitzt und in dasselbe ein mit arseniger Säure gefülltes Säckchen eingehängt. Durch die Wirkung des Stromes bildet sich an der Kathode Natriumhydroxyd, welches nach und nach das Arsentrioxyd auflöst. An der Anode bildet sich Kupfersulfat, welches durch das arsenigsaure Natron als Scheeles Grün gefüllt wird, während Natriumsulfat regeneriert wird. Durch zeitweises Einhängen neuer Kupferplatten und frisches Füllen der Säckchen mit Arsentrioxyd wird der Prozess kontinuierlich.

Man braucht auf 100 g Kupfer 100 g Arsentrioxyd. Eine Pferdekraftstunde löst 150 g Kupfer und erzeugt 200 bis 225 g Grün.

Ersetzt man das Arsentrioxyd durch Arsensäure, so erhält man nach demselben Verfahren Mitis Grün, arsensaures Kupfer. Da die Arsensäure sehr leicht von Wasser aufgenommen wird, so giebt man sie in Lösung nach und nach ins Bad.

Auf 100 g Kupfer kommt ein Verbrauch von 125 g Arsensäure.

Antimon, Sb = 119,6.

Das Antimon findet sich in grösseren Mengen in der Natur als Grauspiessglanz; das darin enthaltene Antimontrisulfid Sb^2S^3 bildet nun mit Schwefelalkalien lösliche Doppelsalze, so dass man auf diese Weise selbst arme Erze noch lohnend ihres Antimongehaltes berauben kann. Eine solche Lösung ist nun durchaus geeignet zur elektrolytischen Gewinnung von Antimon.

Siemens & Halske haben auf den angedeuteten Reaktionen ein Verfahren gegründet, um Antimon aus Erzen mit Hilfe des elektrischen Stromes abzuscheiden[3]).

Das fein gemahlene, schwefelantimonhaltige Erz kommt aus der Mühle A (Fig. 182)[4]) in das mit Rührwerk versehene Extraktionsgefäss B. Dieses enthält die Lösung eines Alkalisulfhydrates, welches im stande ist, nach folgenden Gleichungen, die Schwefelverbindungen des Antimons aus ihren gepulverten Erzen in Lösung zu bringen:

$$Sb^2S^3 + 6NaHS = (Sb^2S^3, 3Na^2S) + 3H^2S,$$

[1]) Siemens & Halske, D.R.P. Nr. 67 973.
[2]) Lum. électr. 1894, 52, p. 376. — Elektroch. Zeitschr. 1894, p. 87.
[3]) D.R.P. Nr. 67 973.
[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, p. 291.

$$Sb^2S^3 + 6KHS = (Sb^2S^3, 3K^2S) + 3H^2S,$$

$$Sb^2S^3 + 6NH^4HS = [Sb^2S^3, 3(NH^4)^2S] + 3H^2S.$$

Die gewonnene Lauge wird in der Nutsche D[1] vom extrahierten Erzrückstand getrennt und kommt, nachdem sie in einem Behälter C gesammelt wurde, in die Kathodenabteilungen eines elektrolytischen Fällungsgefässes D, welches durch Diaphragmen in mehrere negative Abteilungen a und mehrere positive Kammern b geteilt ist. Diese Diaphragmen sollen dem Durchgange des Stromes möglichst wenig Widerstand entgegensetzen, dagegen die Diffusion der beiden, in den

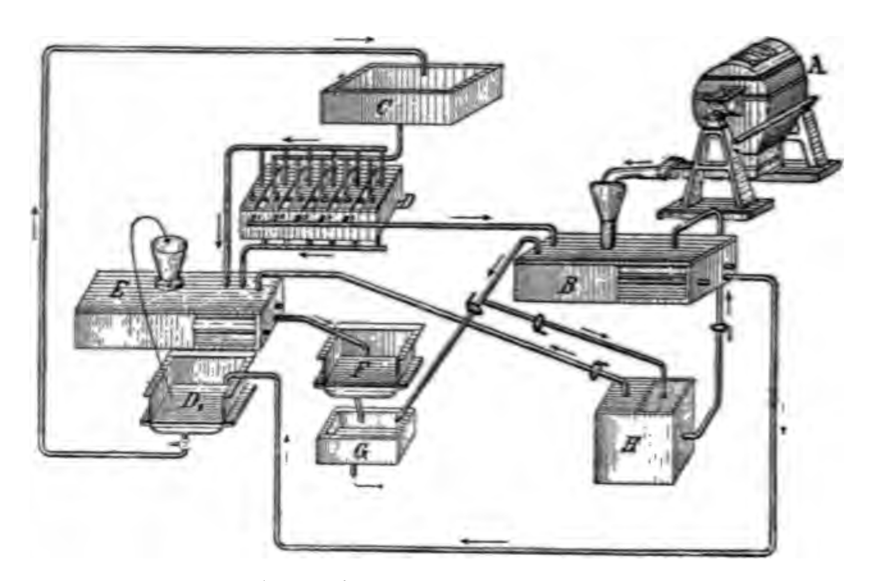


Fig. 182. Antimon-(und Arsen-)Gewinnung nach Siemens & Halske.

Elektrodenabteilungen vorhandenen Elektrolyte nach Möglichkeit verhindern. Das wird am besten durch rasche Cirkulation und Anwendung kolloidaler Scheidewände, wie z. B. in Gelatine gekochter Asbestpappe erzielt.

Die positiven Abteilungen dieses Fällungsgefässes sind gasdicht geschlossen und enthalten unlösliche Anoden aus Kohle, Platin oder dergleichen, während die negativen Abteilungen offen und mit Metallplatten aus Kupfer oder Antimon als Kathoden versehen sind.

Der durch den Strom an den Kathoden hervorgerufene Fällungsprozess lässt sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

$$(Sb^2S^3, 3Na^2S) + 6H = Sb^2 + 6NaHS,$$

$$(Sb^2S^3, 3K^2S) + 6H = Sb^2 + 6KHS,$$

$$[Sb^2S^3, 3(NH^4)^2S] + 6H = Sb^2 + 6NH^4HS.$$

Theoretisch — jedoch nicht praktisch — wird das Antimon vollständig gefällt und zugleich die Anfangslauge zurückgewonnen, welche wieder neues Schwefelantimon aus den Erzen aufnehmen kann; diese

Lauge kehrt daher durch 1, 2, 3, 4, 5 wieder in das Rührwerk B zurück und wird hier mit frischem Erzklein vermischt.

Der in den Anodenabteilungen kreisende Elektrolyt richtet sich nach den nach der Extraktion des Antimons fallenden Erzrückständen. Enthalten letztere Gold, Silber, Kupfer, Quecksilber, Wismut, Zink, Kobalt, Nickel, so kann man als Anodenflüssigkeit ein Alkalichlorid wie Kalium-Natrium-Ammonium-Chlorid verwenden, welches bei der Elektrolyse sei es gasförmiges, sei es in der Lauge gelöstes Chlor entwickelt, welches in einem zweiten Rührwerke E mit dem auf der Nutsche D^1 zurückbleibenden Erzrückstande zusammengebracht wird, wobei die oben erwähnten Metalle in Lösung gebracht und auf der Nutsche F von der Gangart getrennt werden.

Die Kupfer, Gold, Silber, Wismut, Zink, Kobalt, Nickel enthaltende Lösung wird mit dem nach den ersten obigen Gleichungen entwickelten Schwefelwasserstoff zur Gewinnung des betreffenden, in grösserer Menge vorhandenen Metalles behandelt.

Ist auf derartige Metalle in den Erzen nicht Rücksicht zu nehmen, so kann das Chlor anderweitige Verwendung, z. B. zum Bleichen finden oder in den Anodenabteilungen mittelst eines passend gewählten Elektrolyten ein den Orts- und Betriebsverhältnissen entsprechender Oxydationsprozess eingeleitet werden.

Die zur Einleitung dieses Prozesses wie zum Ersatze der sich ergebenden Verluste notwendigen Mengen von Schwefelalkalien und Chlor werden in einem elektrolytischen Apparate H durch Zerlegung von Alkalichloriden und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Kathodenabteilung gewonnen.

Es ist selbstverständlich, dass dieses Verfahren in derselben Weise auf künstliches Schwefelantimon angewendet werden kann; so z. B. ist es geeignet, um aus im Kupferhüttenbetriebe fallenden Steinen und Speisen das Antimon zu extrahieren und abzuscheiden, indem man dieselben aufschliesst, das Antimon als Sulfuret fällt und dieses der Elektrolyse unterwirft. Weisen dabei die Steine und Speisen etc. einen hohen Prozentgehalt an Schwefel auf, so kann man dieselben auch direkt durch Behandlung mit Schwefelalkalien in Lösung bringen [1]) [2]).

Borchers [3]) verwendet als Zersetzungszellen eiserne Gefässe beliebiger Form, welche gleichzeitig als Kathoden dienen. Nimmt man dazu ein Gefäss von viereckigem Durchschnitt, so kan nman die Kathodenfläche durch Einhängen von Eisenplatten vergrössern; zwischen je zwei Eisenplatten wird, isoliert vom Eisen, eine Bleiplatte eingehängt.

Das eiserne Gefäss und sämtliche Eisenplatten werden mit dem negativen Pole, sämtliche Bleiplatten mit dem positiven Pole der Stromquelle verbunden. Die Gegenwart der Schwefelverbindungen verhindert die Lösung von Blei, ebenso verhindert dieselbe die Bildung grösserer Mengen Bleisuperoxyd an der Anode, da dasselbe im Entstehungsmomente reduziert wird.

Zur Zersetzung ist für jede Zelle bei einer Stromdichte von 40 bis 50 Amp. pro Quadratmeter eine Spannung von 2 bis 2,5 Volt erforderlich.

---

[1]) S. auch Engelhardt, U.S.A.P. Nr. 513619.
[2]) Cf. Vortmann und Spitzer, D.R.P. Nr. 73826; s. auch Zinn.
[3]) Borchers, Elektrometallurgie 1891.

Je nach der Stromdichte wird das Metall als Pulver oder in glänzenden Metallschuppen erhalten. Ein Teil davon fällt stets zu Boden, der an dem Eisen sitzenbleibende Rest wird durch Stahlbürsten entfernt.

Das gewaschene Metall kann nach dem Trocknen mit etwas Antimonglas zusammengeschmolzen werden und giebt so ein sehr reines Produkt.

In Lixa bei Oporto war eine Zeit lang eine elektrolytische Raffination von Rohantimon in Betrieb, ist wegen zu hoher Kosten aber wieder aufgegeben worden[1]). Man löste in einer konzentrierten mit Salzsäure stark angesäuerten Alkalichlorid-(Natrium-Kalium-Ammonium-Chlorid-)Lösung die sog. Antimonbutter, wodurch man eine gegen viel Wasser sehr beständige Antimonchloridlösung erhielt, welche als Elektrolyt diente. In dieselbe wurden goldhaltige Antimonplatten als Anoden eingehängt. Beim Durchfliessen des Stromes tritt allmählich Lösung der Anoden ein, das Antimon wird auf den Kathoden niedergeschlagen, während die Goldteilchen niedersinken.

Das Antimon wird gesammelt, gewaschen, getrocknet und zusammengeschmolzen.

Ob das so erhaltene Antimon rein gewesen ist, wird leider nicht angegeben; die Versuche Gores, welche ihn zur Entdeckung des explosiven Antimons (s. den historischen Teil) führten, lassen das kaum wahrscheinlich erscheinen.

Zur technischen Gewinnung des Antimons sind die elektrolytischen Verfahren zur Zeit noch nicht reif.

Vanadin, Vd = 51,2,

hat Moissan in seinem elektrischen Ofen durch Reduktion von Vanadinsäure mit Kohle unter der Hitzewirkung des Flammenbogens darzustellen versucht. Die Reaktion ging nur sehr schwierig von statten; es bedurfte eines Stromes von 1000 Amp. und 70 Volt. Das Metall wurde indessen nicht rein erhalten, sondern enthielt wechselnde Mengen — bis 25 % — Kohlenstoff[2]).

Kohlenstoff, C = 11,97.

Der elektrische Lichtbogen und die durch ihn erzeugte hohe Temperatur hat zu einer Reihe schöner und zum Teil auch praktischer Entdeckungen geführt, an denen in hervorragender Weise Moissan beteiligt ist.

Der Ofen, in welchem er seine Arbeiten meist ausführte, war ausserordentlich einfach konstruiert. Er bestand[3]) aus zwei aufeinander passenden Steinen von gebranntem Kalk, deren unterer eine Rinne zur Aufnahme der Elektroden und in der Mitte eine kleine Vertiefung als Tiegel enthielt. Mit Hilfe eines Stromes von 450 Amp. und 70 Volt

[1]) J. H. Vogel, Zeitschr. f. ang. Chem. 1891, p. 327. — Sanderson, D.R.P. Nr. 54219 von 1890; s. auch Gold.

[2]) Compt. rend. 116, p. 1225.

[3]) Compt. rend. 115, p. 1031.

gelangte er so zu Temperaturen von ca. 3000°. Bei 2500° krystallisieren Kalk, Strontian, Magnesia; die Oxyde des Nickels, Kobalts, Mangans, Chroms, Aluminiums etc. werden in kurzer Zeit reduziert; aus Thonerde mit etwas Chromoxyd lässt sich Rubin darstellen u. s. w.

Bei 3000° schmilzt der Kalk; so benutzte Moissan einen in Kalk eingelagerten Kohlecylinder und stellte den Tiegel auf Magnesia; der Lichtbogen springt zwischen zwei Kohlenstiften von 30 mm Dicke über. Wird so die Temperatur bis auf 3500° gesteigert, so gelingt es, den Kohlenstoff zu verflüchtigen [1]). Diesen interessanten Versuch führt Moissan so aus, dass er ein Rohr aus Kohle von einem inneren Durchmesser von ca. 1 cm in einen elektrischen Schmelzofen bringt und dasselbe durch einen starken Strom — 2000 Amp. und 80 Volt — erhitzt; das Innere des Rohres bedeckt sich dann rasch mit einer leichten, schwammigen, schwarzen Masse, welche durch Kondensation von Kohlenstoffdampf entstanden ist.

Noch deutlicher sichtbar wird dieser Dampf, wenn man in die Mitte des stark erhitzten Kohlerohres krystallisiertes Silicium in einem Schiffchen bringt. Man sieht das Silicium schmelzen, dann sieden und schliesslich steigen Dämpfe auf, welche sich mit den Kohlenstoffdämpfen, die sich vom oberen Teile der Röhre herabsenken, vereinigen. Es bildet sich zwischen dem Schiffchen und der Röhre ein Netz von feinen Nadeln von Siliciumkohlenstoff (s. u. Carborundum), das durch direkte Vereinigung der Dämpfe der beiden Elemente entstanden ist.

Die systematische Untersuchung führte Moissan zu dem Ergebnisse, dass sowohl im luftleeren Raume wie bei gewöhnlichem Drucke der Kohlenstoff aus dem festen Zustande in den gasförmigen mit Uebergehung des flüssigen Zustandes übergeht; sowie dass stets, wenn gasförmiger Kohlenstoff zu fester Form sich kondensiert, Graphit entsteht; ebenso geht auch Diamant bei hoher Temperatur in Graphit über, so dass Graphit bei hoher Temperatur und gewöhnlichem Drucke die feste Form des Kohlenstoffs ist.

Der Graphit aber existiert in verschiedenen Varietäten, die Moissan herstellte, einmal durch Einwirkung hoher Temperatur auf Kohlenstoff, sodann durch Krystallisation desselben aus geschmolzenen Metallen, stets im elektrischen Ofen.

Der Graphit ist entweder amorph oder krystallisiert; so bildet Graphit aus Diamant glänzend schwarze, kurze, massige, unregelmässige Krystalle; Graphit aus Aluminium wurde in Gruppen kleiner Krystalle von grossem Glanze; aus Mangan in glänzenden, ziemlich grossen Krystallen des hexagonalen Systems erhalten; Graphit aus Wolfram, Molybdän, Uran krystallisiert in kleinen, glänzenden, schwarzen Krystallen; aus Zirkon ist er ein unregelmässiger Filz; aus Vanadin, dem am schwersten schmelzbaren Metalle, das im elektrischen Ofen behandelt wurde, erstand der Graphit meist amorph.

Ebenso ging der Kohlenstoff an den Enden der Elektroden in amorphen Graphit über, während er am kälteren Teile der Röhre

[1]) Compt. rend. **115**, p. 1273; **116**, p. 1222 u. 1225: **117**, p. 679. — L'Électricien 1894, **204**, p. 346 u. 1895, **210**, p. 8. — Compt. rend. **119**, p. 776.

glänzend und krystallisiert war. Zuckerkohle und Holzkohle lieferten ebenfalls amorphen Graphit.

Der Graphit verschiedener Herkunft zeigte auch ein verschiedenes spezifisches Gewicht; dasselbe schwankte zwischen 2,1 und 2,25. Seine Verbrennungstemperatur in Sauerstoff liegt nahe bei 660°.

Die Beständigkeit des Graphits steigt mit der Temperatur, bei welcher er gewonnen wird; das geht aus dem grösseren oder geringeren Widerstande hervor, mit welchem er in Graphitsäure übergeht. In demselben Masse wie der Schmelzpunkt des Metalles, aus dem der Graphit sich abscheidet, steigt, wächst auch die Schwierigkeit der Umwandlung in Graphitsäure. Es ist also durch eine Temperaturerhöhung möglich, leicht angreifbaren Graphit in widerstandsfähigen umzuwandeln.

Dass es verschiedene Arten des Graphits geben muss, ist schon von verschiedenen Forschern, welche scharf ausgeprägte Unterschiede auffanden, erkannt worden; namentlich fand man, dass es Graphite giebt, welche unter der Behandlung mit gewissen chemischen Reagentien. wie konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Salpeterschwefelsäure. Schwefelsäure und Kaliumbichromat bezw. Schwefelsäure und Kaliumchlorat sich wie Rhodanquecksilber beim Erhitzen wurmförmig aufblähen, wobei sie ihr Volumen oft um das Hundertfache vergrössern. Luzy [1]) untersuchte darauf hin die natürlichen Graphite und stellte fest, dass eine Reihe derselben nach Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure oder auch mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure die Aufblähungserscheinungen zeigen, die anderen nicht.

Moissan [2]) ist es nun auch gelungen, die aufblähbare Form des Graphits in seinem elektrischen Ofen herzustellen, indem er geschmolzenes Gusseisen mit Wasser abschreckte; die Oberfläche des Eisens enthielt dann gewöhnlichen Graphit, während in geringer Tiefe erhebliche Mengen aufschwellbaren Graphits enthalten waren. Besser noch ist zur Herstellung desselben Platin geeignet. Zu dem Ende schmilzt man ca. 200 g Platin mittelst des elektrischen Ofens im Kohletiegel ca. 5 Minuten lang und löst dann das Metall in Königswasser, wobei etwa 1,45 % Rückstand verbleiben. Derselbe ist schiefergrau, besteht aus einzelnen oder meist übereinander getürmten, sechseckigen Blättern, hat die Dichte 2,06 bis 2,08 und verbrennt im Sauerstoff bei 575°. Er schwillt oberhalb 400° wie Rhodanquecksilber auf und liefert dabei lockeren Graphit, der durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure ein schön grünes Graphitoxyd liefert, das nach einer zweiten Behandlung gelb wird. Das mittelst Platin hergestellte Präparat ist frei von Wasserstoff und hinterlässt ca. 1 % platinhaltige Asche. Moissan hält es für möglich, dass die Erscheinung des Aufblähens auf eingeschlossenen. amorphen Kohlenstoff oder auf durch die Salpetersäure entstandenes Graphitoxyd zurückzuführen ist.

Mit Hilfe seines elektrischen Ofens ist es Moissan auch geglückt, amorphe Kohle in die Form des Diamanten überzuführen [3]).

---

[1]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. **24**, p. 4085 u. **25**, p. 214.

[2]) Compt. rend. **116**, p. 608.

[3]) Compt. rend. **116**, p. 218.

Dazu verfuhr er folgendermassen: Er schmolz in seinem elektrischen Ofen 200 g weiches Eisen, führte in die Schmelze rasch einen kleinen, mit gepresster Zuckerkohle gefüllten Eisencylinder ein, nahm den Tiegel aus dem Ofen und tauchte ihn in kaltes Wasser. Es bildete sich so eine feste Kruste um den inneren, noch glühenden Eisenkern; nun liess er langsam an der Luft abkühlen.

Das Eisen dehnt sich beim Erstarren aus; der innere, fest eingeschlossene Kern übt daher beim Erkalten einen gewaltigen Druck aus.

Nach dem Auflösen des Eisens in Salzsäure bleiben neben Graphit kleine Splitterchen teils schwärzlichen, teils durchsichtigen, krystallisierten Kohlenstoffs, welche Rubin ritzen. Dieselben werden von der übrigen Kohle durch Behandeln mit Königswasser, Flusssäure und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt. Die Ausbeute ist freilich sehr gering.

Der Versuch glückte in derselben Weise mit Silber; überhaupt sind alle solche Metalle, aber nur solche, verwendbar, welche sich beim Erstarren ausdehnen.

Um etwas grössere Krystalle zu erhalten, kühlte Moissan grössere Eisenmassen oberflächlich ab, indessen ohne dadurch den erhofften Erfolg zu erzielen [1]).

Zu demselben Zwecke verwandte Moissan [1]) dann geschmolzene Metalle statt des Wassers als Abkühlungsmittel, wozu sich Blei als am meisten geeignet erwies. Der Versuch schien anfangs misslingen zu wollen, da die eingetauchten Eisenmassen in kleinen Kugeln bis zu 20 mm Durchmesser an die Oberfläche stiegen. Es verbrannten sogar diejenigen, welche noch in vollständig flüssigem Zustande aus dem Bleibade auftauchten und entzündeten dabei das umgebende Blei. Diejenigen Kugeln jedoch, welche sich bereits unter der Oberfläche des Bleis mit einer festen Kruste bedeckt hatten, blieben unversehrt. Sie hinterliessen nach der wie oben ausgeführten Behandlung kleine Diamanten von seltener Klarheit und deutlich krystallinischer Struktur. Der grösste derselben hatte einen Durchmesser von 0,5 mm; er bekam zwei Monate nach seiner Darstellung an zwei Stellen Risse und zersplitterte schliesslich in drei Stücke.

15,5 mg dieser Diamanten ergaben bei der Verbrennung in Sauerstoff 49,6 mg Kohlendioxyd und 2,5 mg Asche, die zum grossen Teile durch Behandeln mit Schwefelsäure und Flusssäure verflüchtigt wurde (SiO^2?).

Es sei darauf hingewiesen, dass auch die natürlichen Diamanten in der Regel nach der Verbrennung etwas (0,05—0,2%) kieselsäurehaltige Asche hinterlassen, freilich nie so viel als Moissans künstliche.

Borchers ist der Ansicht, dass die Bemühungen des französischen Chemikers, nach seiner Methode grössere Diamanten herzustellen, aussichtslos sind: die Kohlenstoffausscheidung aus Eisen finde stets während des Erstarrens statt, so dass grössere Krystallkonglomerate nicht gebildet werden können. Der krystallinisch abgeschiedene Kohlenstoff finde sich im erstarrten Eisen stets ziemlich gleichmässig verteilt, und da das Verhältnis zwischen Eisen und Kohlenstoff von dem Lösungsvermögen des ersteren bedingt ist, so werde sich an jeder Erstarrungsstelle auch nur ein bestimmtes Kohlenstoffmaximum abscheiden können, welches von Moissan höchst wahrscheinlich schon erreicht sei.

---

[1]) Compt. rend. **119**, p. 320 (1894).

Nicht unerwähnt bleiben soll, dass **Borchers** die künstlichen Diamanten Moissans auf Grund ihres Aschengehaltes (ca. 16 %) lediglich für ein kohlenstoffreiches Siliciumcarbid hält. Das Aussehen, das spezifische Gewicht von 3,0 bis 3,5, die Eigenschaft, Rubin zu ritzen und bei 900° in Sauerstoff zu Kohlendioxyd zu verbrennen, seien im Hinblick auf die stark kieselsäurehaltige Asche kein ausreichender Grund zur Identifizierung mit Diamant.

Von grossem Interesse sind in neuerer Zeit die mittelst elektrischer Hitzung dargestellten, vielfach schon aus früheren Zeiten bekannten Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen und Nichtmetallen, geworden. Das Prinzip der Darstellung dieser

Carbide

ist im allgemeinen immer das gleiche. In einem elektrischen Schmelzofen wird ein Gemenge von Oxyd oder Karbonat und Kohle erhitzt; dabei tritt Reduktion des Oxyds zum Element und sofortige Verbindung desselben mit Kohle ein.

Auf diese Weise hat **Moissan**[1]) Baryum-, Strontium- und Calciumcarbide erhalten; ebenso gewann er Aluminiumcarbid, C^3Al^4 [2]), sowohl aus Kaolin und Kohle, wie durch direkte Vereinigung von Aluminium und Kohle. Die so erhaltene Schmelze bedurfte dann noch einer besonderen Behandlung, um das Carbid zu isolieren. Die Schmelze wurde nämlich in höchstens 2 g schweren Stücken in kleinen Portionen unter Eiskühlung rasch mit konzentrierter Salzsäure ausgelaugt, wobei das Carbid in mässig grossen, durchsichtigen, gelben Krystallen zurückblieb, die das spez. Gew. 2,36 besassen und von Wasser schon in der Kälte im Sinne der Gleichung

$$C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 2Al^2(OH)^6$$

zersetzt wurden. Die Krystalle waren stets stickstoffhaltig; frei von Stickstoff wurden sie erhalten, wenn das Aluminium im Kohleschiffchen und innerhalb eines Kohlerohres im Wasserstoffstrome durch einen Strom von 300 Amp. und 65 Volt eingeschmolzen wurde.

Berylliumcarbid Be^4C^3 hat **Lebeau**[3]) im elektrischen Ofen aus einem Gemische von Berylliumoxyd (aus Smaragd) und Zuckerkohle mit Strömen von 950 Amp. und 40 Volt als rötliche, geschmolzene Masse von krystallinischem Bruche, die aus hexagonalen Kryställchen zusammengesetzt war, gewonnen. Das Carbid ist härter als Quarz; sein spez. Gew. = 1,9 bei 15°. Es ist im chemischen Verhalten dem Aluminiumcarbid analog, namentlich zerfällt es mit Wasser ebenfalls in Methan und Berylliumhydroxyd.

Chromcarbid, C^2Cr^3, entsteht im elektrischen Ofen beim Erhitzen von kohlehaltigem Chrom mit Kohle durch einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt; es bildet glänzende Blättchen vom spez. Gew. 5,62, die in starken Säuren unlöslich, in verdünnter Salzsäure aber löslich sind; es wird von schmelzendem Kali nur wenig, von Salpeter dagegen stark angegriffen.

---

[1]) Compt. rend. 1894, **118**, p. 501 u. 684.
[2]) Compt. rend. 1894, **119**, p. 16. — L'Electricien 1894. **208**. p. 410.
[3]) Compt. rend. 1895, p. 121 u. 496.

Zuweilen entsteht noch ein zweites Carbid, CCr^4, in langen, goldgelben Nadeln vom spez. Gew. 6,75.

Beide Carbide sind sehr hart; C^2Cr^3 ritzt Quarz und Topas; CCr^4 noch Quarz [1]).

Molybdäncarbid CMo^2 s. u. Molybdän.

Titancarbid, TiC [2]), entsteht, wenn Titansäure in einem Kohleschiffe bei Luftzutritt mit Hilfe eines Bogens von 1200 Amp. und 70 Volt eingeschmolzen wird. Es ist krystallinisch und besitzt eine Farbe wie Bleiglanz.

Zirconcarbid stellte Troost [3]) mit Strömen von 30 bis 55 Amp. und 70 Volt her.

Thoriumcarbid, ThC^2, erhielt Troost aus Thorerde und Kohle im elektrischen Ofen. Spez. Gew. 10,15 bei 15°.

Borocarbid, B^6C, welches schon 1893 von Joly [4]) dargestellt wurde, erhielt Moissan [5]) durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens auf Bor und Borverbindungen bei Gegenwart von Kohlenstoff, besonders schön, wenn er das Gemisch von Bor und Kohlenstoff in Kupfer zusammenschmolz und nachher das Kupfer mit Salpetersäure extrahierte. Es bildet dann glänzende schwarze Krystalle vom spez. Gew. 2,51, die bei 1000° in Sauerstoff langsam verbrennen und von Chlor unter Erglühen angegriffen werden, wobei Borchlorid und Kohlenstoff entstehen. Das Borocarbid ist durch seine Härte ausgezeichnet, die die des Siliciumcarbides, SiC (s. u.), welches von Moissan ebenfalls aus Kohle und Silicium dargestellt wurde (s. o.), übertreffen soll. Aehnliche Untersuchungen hat Chaplet [6]) und Bullier [7]) ausgeführt.

Diese Carbide kann man nun nach ihren charakteristischen Eigenschaften in zwei Klassen sondern. Die Erdalkalicarbide lassen sich leicht zersetzen und liefern dabei Acetylen oder Methan — kurz, Kohlenwasserstoffe der Fettreihe; die übrigen Carbide sind sehr beständig und durch ihre Härte ausgezeichnet, die sie zur Anwendung als Schleif- und Poliermittel zum Ersatz von Diamantpulver und Schmirgel geeignet machen.

In dieser Beziehung haben namentlich das Calciumcarbid und das Siliciumcarbid — Carborundum — lebhaftes Aufsehen erregt und zu praktischen Verwendungen geführt. Sie seien daher eingehender besprochen.

Das Calciumcarbid, CaC^2, hat Davy 1836 [8]) wahrscheinlich bereits in Händen gehabt; es ist dann von Wöhler 1862 bewusst dargestellt [9]) und seine Eigenschaft durch Wasser unter Acetylenbildung zu zerfallen erkannt. Wöhlers Verfahren — Erhitzen einer Calcium-Zink-Legierung mit Kohle — war zu kostspielig, um im grossen verwendbar zu sein, ebenso wie das von Travers [10]), welcher

---

[1]) Moissan, Compt. rend. 1894. 119. p. 185.
[2]) Moissan, Compt. rend 1895. p. 70.
[3]) Compt. rend. 116. p. 1227.
[4]) Compt. rend. 1893. p. 456.
[5]) Compt. rend. 1894. p. 556.
[6]) Engl. Pat. Nr. 15455.
[7]) D.R.P. Nr. 77 168.
[8]) Ann. Chem. Pharm. 23. p. 144.
[9]) Ann. Chem. Pharm. 124. p. 220.
[10]) Proceed. Chem. Soc. 1893. 118. p. 15

durch Erhitzen von Natrium, Chlorcalcium und Retortengraphitpulver eine 16 % Carbid haltende Schmelze gewann.

Moissan glückte die Darstellung, wie oben erwähnt, mit Hilfe seines elektrischen Ofens aus Kohle und Kalk, und diese Methode ist — seltsamerweise — Bullier durch ein deutsches Reichspatent [1]) geschützt worden. Der Inhalt dieser Patentschrift ist folgender:

In einem elektrischen Ofen wird eine Mischung aus Kohlenstoff mit einem Oxyde des in Form seines Carbides zu gewinnenden Alkalierdmetalls (Baryum-Strontium-Calciumoxyd) erhitzt. Die nach dem Abkühlen resultierende, krystallinische, dunkelfarbige Masse besteht aus einem Carbide des in der angewendeten Mischung enthaltenen Metalles.

Aus 56 Teilen Calciumoxyd und 36 Teilen Kohlenstoff entsteht ein Carbid, dem etwa die Formel C^2Ca zukommt. Durch Kalküberschuss erhält man Carbide anderer Zusammensetzung.

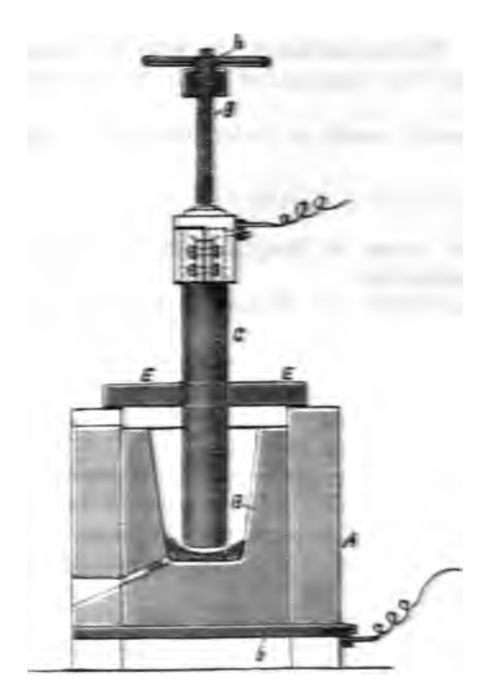


Fig. 188. Elektrischer Schmelzofen zur Gewinnung von Calciumcarbid.

Auf gleiche Weise entstehen die Carbide des Baryums und des Strontiums.

Die so erhaltenen Carbide dienen zu verschiedenen Zwecken: sie liefern durch einfache Einwirkung von Wasser Acetylen resp. Kohlenwasserstoffe wechselnder Zusammensetzung.

1 kg Calciumcarbid liefert 440 l Acetylen.

Aus dem nach diesem Verfahren zu mässigem Preise hergestellten Acetylen sollen weitere Derivate hergestellt werden, wie Dijodoform, Cyanwasserstoffsäure, Cyanverbindungen. Endlich soll das Acetylen zu Beleuchtungszwecken dienen; es polymerisiert sich unter der Einwirkung von Wärme und liefert eine Anzahl Verbindungen, wie z. B. Benzol. —

In grossen Mengen für technische Zwecke ist das Calciumcarbid zuerst von Willson in Spray (Nordcarolina) hergestellt worden. Er bediente sich dazu des nebenstehend abgebildeten Ofens (Fig. 188) [2]).

Das Mauerwerk A umhüllt den aus Kohle hergestellten Tiegel, der die Beschickung, ein Gemisch aus Kalk und Kohle, aufnimmt. Der Tiegel ruht auf einer Metallplatte b, um durch diese mit der Stromleitung in Verbindung gebracht zu werden. Durch den Deckel E wird ein kräftiger Kohlestab C so eingeführt, dass zwischen diesem und der

---

1) Nr. 77168 vom 20. Febr. 1894; cf. Borchers, Zeitschr. f. Elektrochemie 2, p. [illegible]

2) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, p. 8.

Beschickung ein Lichtbogen überspringen kann. Willsons Apparat gestattete die Anwendung von Strömen von 4000 bis 5000 Amp.

Es ist übrigens für die Darstellung von Calciumcarbid gleichgültig, ob man Gleichstrom oder Wechselstrom anwendet, da seine Bildung allein auf Kosten der hohen Temperatur zu setzen ist.

Das so gewonnene Calciumcarbid bildet geschmolzene, schwarze Massen vom spez. Gew. 2,22 bei 18°. Es kann in Wasserstoff oder Stickstoff bis 1200°, mit Silicium und Bor bis zur Rotglut erhitzt werden, ohne sich zu verändern, und wird auch von Natrium und Magnesium bei der Temperatur des erweichenden Glases oder von Zinn bei Rotglut nicht angegriffen.

Bei höherer Temperatur als Dunkelrotglut verbindet es sich mit Eisen. In Berührung mit Chlor, Brom oder Jod wird es bei den bezw. Temperaturen von 245°, 350°, 305° glühend. In Sauerstoff verbrennt es bei Dunkelrotglut zu Calciumcarbonat; in Schwefeldampf wird es bei 500° glühend, wobei Calciumsulfid und Schwefelkohlenstoff entstehen.

Wasser zersetzt das Calciumcarbid rasch in Calciumhydroxyd und Acetylen nach der Gleichung

$$CaC^2 + 2H^2O = C^2H^2 + Ca(OH)^2;$$

dagegen zersetzt es Wasserdampf selbst in Rotglut viel langsamer, wobei Acetylen und Wasserstoff entstehen.

Verdünnte Säuren zerlegen das Carbid wie Wasser in Acetylen und die entsprechenden Calciumsalze; ebenso wirkt gewöhnliche Schwefelsäure zersetzend ein, wobei ein Aldehydgeruch bemerkbar wird. Dagegen ist rauchende Salpetersäure und rauchende Schwefelsäure von geringer Wirkung. Trockener Chlorwasserstoff zersetzt es unter Erglühen und Entwickelung eines viel Wasserstoff enthaltenden Gases.

Chlorsaures und salpetersaures Kalium oxydieren das Carbid bei Rotglut, wobei Calciumcarbonat gebildet wird. Bleisuperoxyd bringt unter Rotglut Erglühen zu stande, eine Erscheinung, die beim Zusammenreiben des Carbids mit Bleichromat schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt.

Die Verwendung des Calciumcarbids als solches wird sich für Reduktionszwecke in der Metallurgie empfehlen. Seine Hauptbedeutung dürfte es aber als ergiebige Quelle für Acetylengewinnung haben.

Das Acetylen möge daher an dieser Stelle eine kurze Charakterisierung erfahren; es ist ein farbloses Gas von penetrantem Knoblauchgeruch, das sich ziemlich leicht zu einer Flüssigkeit komprimieren lässt, welche, analog der flüssigen Kohlensäure bei gewöhnlichem Druck, so rasch verdunstet, dass ein Teil zu einer schneeartigen, aber brennbaren Masse erstarrt. Wasser nimmt etwa das gleiche Volum des Gases, Alkohol das sechsfache davon auf; dagegen lösen 100 Vol. Kochsalzlösung nur 5 Vol. Acetylen. Aus Silber- und ammoniakalischen Kupferchlorürlösungen fällt Acetylen explosives Acetylensilber bezw. -Kupfer.

Da das Acetylen über 92 % Kohlenstoff enthält, bedarf es besonders konstruierter Brenner, um, ohne zu russen, zu verbrennen; durch Verdünnen mit $^2/_3$ Vol. Luft kann man das Russen ebenfalls beseitigen. Viel mehr Luft darf man allerdings nicht zumischen, denn Gemenge von 1 Vol. Acetylen und 1,25 Vol. Luft explodieren bereits ausser-

ordentlich heftig; die Explosionsfähigkeit hört erst auf, wenn das 20fache Luftvolum dem Acetylen zugegeben ist. Ein geeignetes Verdünnungsmittel für das Acetylen ist auch Kohlendioxyd, um das Russen zu verhindern.

Mitunter ist dem Acetylen aus Calciumcarbid Phosphorwasserstoff beigemengt, welcher aus im Carbide enthaltenem Phosphorcalcium stammt [1]).

Die Acetylenflamme entwickelt eine ausserordentlich hohe Lichtintensität; ihre Leuchtkraft übertrifft die des Leuchtgases um etwa das Zehnfache.

Es ist somit die Verwertung des Acetylens als Beleuchtungsmittel, sei es als solches, sei es als Carburierungsmittel des Leuchtgases sehr naheliegend. Abhängig ist dieselbe allein vom Preise des Calciumcarbides.

Nach Willsons Berechnung gebraucht man für 1000 kg Calciumcarbid 1000 kg gebrannten Kalk und 555 kg Kohlenstaub, sowie ca. 200 elektrische Pferdekräfte während 12 Stunden, wofür sich die Kosten auf 71 Mark belaufen. Es ist ja natürlich, dass sich die Preise je nach den örtlichen Verhältnissen verschieben werden; nach allen bisher in Deutschland gemachten Erfahrungen aber ist die Aufrechnung Willsons erheblich zu niedrig.

Aber selbst unter Zugrundelegung des Willsonschen Preises kann das Acetylen als Carburierungsmittel mit dem Benzol nur schwer konkurrieren. Nach E. Schilling [2]) würde eine Aufbesserung des Leuchtgases auf dieselbe Lichtstärke mit Acetylen (allerdings unter Benutzung des Preises von 0,50 Mark für 1 kg Carbid, für den die Aluminium-Industrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen das Produkt gegenwärtig verkauft) ca. $5\frac{1}{2}$mal so viel kosten wie mit Benzol.

Das Acetylen aus Carbid regte auch sogleich die Frage der technischen Herstellung von Mineralspiritus an. Theoretisch vollzieht sich der Uebergang von Acetylen zu Alkohol ausserordentlich einfach nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Acetylen}}{C^2H^2} + H^2 = \underset{\text{Aethylen}}{C^2H^4},$$

$$C^2H^4 + \underset{\text{Schwefelsäure}}{SO^2{<}^{OH}_{OH}} = \underset{\text{Aethylschwefelsäure}}{SO^2{<}^{OC^2H^5}_{OH}}.$$

$$SO^2{<}^{OC^2H^5}_{OH} + H^2O = SO^2{<}^{OH}_{OH} + \underset{\text{Alkohol}}{C^2H^5OH}.$$

In Wirklichkeit aber stellen sich, schon bei Laboratoriumsversuchen, die grössten Schwierigkeiten zur Erfüllung der ersten Gleichung entgegen; eine ganze Reihe von Versuchen, die F. Krüger nach dieser Richtung hin anstellte, ergab ein völlig negatives Resultat [3]); und man darf die Herstellung von Mineralspiritus aus Acetylen wohl als gänzlich aussichtslos bezeichnen.

Ebenso skeptisch sind eine Reihe von anderen Reaktionen in Bezug auf praktische Auswertung aufzufassen; so u. a. die auch in Bulliers

[1]) Willgerodt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1895, p. 2107.

[2]) Journ. f. Gasbeleuchtung 1895, p. 242.

[3]) Elektrochem. Zeitschr. 1895. p. 33; s. auch Krüger u. Pückert, Chem. Industr. 1895, p. 454.

Patent angezogene Ueberführung des Acetylens in Benzol. Dieselbe ist ja in der That ausführbar; und nicht nur Benzol, auch Styrol, Naphtalin, Reten u. a. kann man erhalten, aber mit welchen Opfern!

Acetylen vereinigt sich unter dem Einflusse elektrischer Funken direkt mit Stickstoff unter Bildung von Cyanwasserstoff, wie es die Gleichung

$$C^2H^2 + N^2 = 2HCN$$

veranschaulicht; man hat daran gedacht, diese Reaktion zur Gewinnung von Cyankalium zu verwenden, ist davon aber wieder abgekommen. Die Oxydierbarkeit des Acetylens durch alkalische Kaliumpermanganatlösung zu Oxalsäure, sowie durch verdünnte Chromsäurelösung zu Essigsäure und noch manche andere Reaktion ist gewiss sehr beachtenswert; der grenzenlose Optimismus aber, der dem Acetylen aus Calciumcarbid von so vielen Seiten entgegengebracht wird, ist sicherlich nicht berechtigt.

Von der zweiten Klasse von Carbiden, die durch ihre Härte sich auszeichnen und dadurch die Aufmerksamkeit der Interessenten erregt und ihre praktische Verwendung als Schleif- und Poliermittel gefunden haben, steht obenan das Siliciumcarbid, SiC, unter dem Namen Carborundum.

Die Entdeckung des Carborundums ist Edison zu danken [1], welcher Diamant künstlich herstellen wollte. E. G. Acheson wollte dies Ziel dadurch erreichen, dass er den Kohlenstoff in vermittelst des elektrischen Stromes geschmolzener kieselsaurer Thonerde auflöste. Beim Abkühlen sollte der Kohlenstoff dann krystallisieren. Bei diesem Versuche, der in einem eisernen Becken ausgeführt wurde, wurden aus einem Gemische von Kohle und kieselsaurer Thonerde durch einen starken, elektrischen Strom eine Menge glänzender blauer, sehr harter Kryställchen erhalten, welche für ein Gemisch von Kohlenstoff und Thonerde gehalten wurden und deshalb den Namen Carborundum (von carbon und corundum) erhielten. Durch die Analyse ergab sich aber, dass sie eine Verbindung von Kohlenstoff und Silicium der Zusammensetzung SiC vorstellten. Die weitere Untersuchung zeigte dann die Verwendbarkeit des Carborundums als Schleif- und Poliermittel, welche zur technischen Verwertung der Erfindung, die durch Patent [2]) geschützt wurde, geführt hat. Bei der Bedeutung, welche unterdessen das Carborundum erlangt hat, wird es manchen interessieren, den Inhalt der Patentschrift kennen zu lernen, die deshalb im Wortlaut folgen möge:

Die Erfindung betrifft die Erzeugung eines künstlichen, krystallinischen Kohlenstoffmaterials, hauptsächlich bestehend aus einer Verbindung von Kohlenstoff und Silicium. Diese Verbindung ist als Siliciumcarburet oder Kohlenstoffsilicid mit der chemischen Formel SiC zu bezeichnen. Das Material hat Eigenschaften, welche es namentlich zur Verwendung als Schleifmittel an Stelle von Diamantpulver und Schmirgel geeignet erscheinen lassen; es ist äusserst hart, dabei feuerbeständig und nicht schmelzbar.

---

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, Heft 10.

[2]) D.R.P. Nr. 76629.

Das Verfahren zur Herstellung des Carborundums gründet sich auf die von dem Erfinder beobachtete Erscheinung, dass kohlenstoffhaltige Materialien, wenn sie der Erhitzung mittelst eines hindurchgeleiteten elektrischen Stromes ausgesetzt werden, zur Erzeugung einer Masse krystallinischen Gefüges Anlass geben, der die angegebenen Eigenschaften zukommen, und welche nach gehöriger Zerkleinerung und Vorbereitung zu allen den Zwecken benutzbar ist, zu welchen Korundschmirgel verwendbar ist.

In der Ausführung der Erfindung verfährt man so, dass man ein beliebiges Kohlenstoffmaterial, zweckmässig ein solches, welches möglichst reiner Kohlenstoff ist, zur Mischung mit Kiesel oder einem Silicate (Aluminium- oder Calciumsilicat oder dergl.) auswählt, und dass diese Bestandteile nach Mengung in geeignetem Verhältnisse der Wirkung eines elektrischen Stromes von genügender Stärke und während genügender Zeitdauer ausgesetzt werden. Von praktischem Vorteile ist es, wenn irgend ein Material, welches geeignet ist, als Flussmittel zu wirken, wie gewöhnliches Salz oder ähnliche Zuschläge, zugesetzt wird.

Die Versuche haben gezeigt, dass als Kohlenstoff gebendes Material gewöhnlicher Koks, wie er aus bituminöser Kohle erhalten wird, oder Gasretortenkohle geeignet ist und gute Resultate erzielen lässt, wobei zu bemerken ist, dass, je reineres Kohlenstoffmaterial angewendet wird, um so vollkommenere Produkte erzeugt werden. Dieses Kohlenstoffmaterial wird in gehörigem Grade zerkleinert und mit einer zweckmässig erscheinenden Menge Kieselerde, Thonerdesilicat oder dergleichen, sowie ferner zur Begünstigung des Prozesses mit Zuschlägen, wie Kochsalz, gemischt, worauf die ganze Masse einer Zerkleinerung und Durchmischung zu unterwerfen ist. Alsdann setzt man die Masse einem hohen Hitzegrade aus, indem man sich zweckmässig eines sog. elektrischen Ofens bedient. Beliebige Ausführungsformen von solchen Oefen bieten sich, sofern sie fähig sind, entsprechend hohe Temperaturen auszuhalten, zur Benutzung dar; die Mischung wird in den Ofen derart eingebracht, dass der elektrische Strom durch die Masse hindurchgehen kann. Da ein verhältnismässig hoher Widerstand, nachdem die Masse eben in den Ofen eingebracht ist, sich dem Durchgange des elektrischen Stromes bietet, so zeigt es sich in der Regel wünschenswert, diesen Widerstand etwas zu verringern, indem man ein leitendes Material hinzugiebt. Zweckmässig kann das auf die Weise geschehen, dass man einen Kern solchen leitenden Materiales (als welches Graphit in pulveriger oder fester Form mit Erfolg benutzt werden kann) in der Masse herstellt. Das Kernmaterial besteht zweckmässig deshalb aus Graphit, da dieser weniger als andere leitende Stoffe die Natur des Produktes beeinflusst.

Ein zur Ausführung des Verfahrens geeigneter Ofen erhält Wandungen aus feuerfesten Ziegeln oder ähnlichem Materiale, welche die gegenüberstehenden Elektroden aufnehmen. Diese sind aussen mit den Strom zuführenden Drähten versehen, die mit einer Dynamomaschine oder anderen Elektricitätsquelle in Verbindung stehen.

Das Material erfüllt den Ofen um die Elektroden und den Kern herum. Wird der erwähnte leitende Kern angewendet, so soll er zwischen den Enden der Elektroden angeordnet werden.

Leitet man durch den Apparat einen Strom von genügender Stärke, die geeigneterweise geringer im Anfange und grösser beim Fortgange des Verfahrens ist, so wird die Masse auf hohe Temperatur erhitzt und das Flussmittel schmilzt, wodurch das Material eine innige Vereinigung seiner Bestandteile erfährt, als deren Ergebnis krystallinische Kohlenstoffprodukte sich bilden. Während des Prozesses finden chemische Verbindungen und Zersetzungen statt, welche zu der Erzeugung von Gasen, Dämpfen und flüchtigen Salzen Veranlassung geben, die man aus dem Ofen entweichen lässt. Als Rückstand erhält man in dem Ofen die Produkte des Prozesses, Graphit, amorphen Kohlenstoff und das mit dem Namen Carborund belegte Material, während ferner ein nicht ganz umgewandelter Teil der Ofenfüllung ebenfalls zurückbleibt, an welchem die verschiedenen Stadien der Umwandlung kenntlich sind, und der bei einer neuen Füllung mit verwendet werden kann.

Das Zusammensetzungsverhältnis der erhaltenen krystallinischen Substanz hängt von nicht näher zu erläuternden Umständen und Vorbedingungen des Verfahrens ab. In der Regel findet sich die krystallinische Substanz in einer den Kern umgebenden Zone. Die eigenartige Beschaffenheit des krystallinischen Materials richtet sich teils nach der Stärke des Stromes, teils nach der Zusammensetzung und sonstigen Beschaffenheit des Materials. Der Erfinder wendet passenderweise folgende Gewichtsverhältnisse an:

Reine Kohle 50%,
Kieselsäure oder Aluminiumsilicat 25%,
Kochsalz 25%.

Ist der Prozess beendet, so nimmt man die Produkte aus dem Ofen heraus und befreit das Kohlenstoffmaterial von Graphit und anderen Unreinigkeiten, bricht es in kleine Stücke, um es auszukochen und zu waschen und schliesslich durch Wärme zu trocknen. Hierauf kann es in Krystalle von verschiedenem Feinheitsgrade sortiert werden.

Die krystallinische Substanz, wie sie nach dem angegebenen Verfahrensbeispiel erhalten wird, ist stark glänzend und hat in der Regel eine dunkle Färbung, wobei diese letztere namentlich von der verwendeten Materialart abhängt. Die Krystalle scheinen nicht von regelmässiger Form zu sein, sondern gleichen Diamantstaub, indem als allgemeine Krystallform die oktaëdrische auftritt, obwohl auch andere wohl ausgeprägte Formen beobachtet werden können. Viele von diesen Krystallen sind undurchsichtig, aber einige durchsichtig und farblos, wieder andere sind mannigfaltig gefärbt. Die Krystalle sind äusserst hart und in hohem Grade feuerbeständig, indem sie wenigstens eine Zeit lang dem Sauerstoffgebläse standhalten.

Wenn eine Mischung von Kohle, Kieselerde und Chlornatrium in ungefähr dem angegebenen Verhältnisse angewendet wird, so hat das Produkt folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Si	69,19 %
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$	0,38 „
CaO	0,19 „
MgO	0,06 „
C	29,71 „
O	0,47 „

Wenn eine Mischung aus Kohle, Thon (Aluminiumsilicat) und Chlornatrium gemäss den angegebenen Verhältnissen angewendet wird, ergiebt die Analyse:

C	30,09 %
Si	60,51 „
$Al^2O^3 + Fe^2O^3$	4,78 „
CaO	0,17 „
MgO	0,18 „
O	4,27 „

Hiernach ist die Annahme berechtigt, dass das Carborund genannte Material eine bisher nicht bekannte Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff ist, welche im Zustande der Reinheit mit SiC zu bezeichnen ist.

Bezüglich der praktischen Anwendung des neuen Materials soll schliesslich noch bemerkt werden, dass es ausser als Schleifmittel zum Ersatz von Diamantpulver (zum Schneiden und Schleifen von Edelsteinen etc.) auch bei der Herstellung von Kohlekörpern verwendet werden kann, die zur Erzeugung des elektrischen Lichtes dienen.

Patentanspruch: Verfahren zur Herstellung einer krystallinischen Kohlenstoffsiliciumverbindung, dadurch gekennzeichnet, dass kohlenstoffhaltiges Material (Koks) in Mischung mit Kieselsäure oder einem Silicate — Aluminium- oder Calciumsilicat — zweckmässig unter Zuschlag eines Flussmittels der Erhitzung mittelst eines hindurchgeleiteten elektrischen Stromes unterworfen wird, wobei zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit des Gemisches zwischen die Elektroden ein Graphitkern gebracht werden kann.

Die ausführliche Patentschrift giebt in der That eine klare Auskunft über alles Wesentliche des Verfahrens. Einige Erfahrungen, die inzwischen gemacht worden sind, werden indessen wohl willkommen sein.

Die Rohstoffe, welche zur Carborundum-Darstellung dienen, sind Sand, Koks und Kochsalz; dieselben werden in möglichst reinem Zustande angewandt. Rohstoffe, welche z. B. folgende Zusammensetzung haben [1], sind brauchbar:

	Koks	Sand	Kochsalz
C	90,24	—	—
H^2O	0,28	0,01	0,45
SiO^2	5,53	99,55	—
P^2O^5	0,05	—	—
SO^3	—	—	0,54
Cl	0,01	—	—
Fe^2O^3	2,22	0.29	—
Al^2O^3	1,69		—
CaO	0,18	0.07	0.47
MgO	0,06	0,02	—
$K^2O + Na^2O$ . . .	0,02	—	—
NaCl	—	—	98,54

[1]) O. Mühlhäuser, Zeitschr. f. ang. Chem. 1893, p. 485.

Als bestes Mischungsverhältnis haben sich für die Darstellung 20 Teile Kohle, 25 Teile Sand und 10 Teile Salz erwiesen; im Beginn der Operation muss ein grosser Kohlenstoffüberschuss vorhanden sein, um den Luftsauerstoff zu binden.

Die Produktionsöfen haben [1]) eine lichte Weite von 457 mm bei einer Tiefe von 305 mm und einer Länge von 1829 mm; sie besitzen 4 Kohleelektroden von 51 mm Dicke und 305 mm Länge, welche in der Längsrichtung verschiebbar sind. Der Kohlenkern besteht aus grobkörnigen Kohlen, die in einer Schicht von 254 mm Breite, 254 mm Dicke und 1675 mm Länge zwischen den Elektroden eingelegt sind. Die Oefen werden mit Kohle und Oel vorgeheizt und nach jedem Gebrauche wieder abgebrochen, da es sich gezeigt hat, dass die Ausbeute mit der öfteren Anwendung herabgeht. Bis jetzt (1894) werden von 4 Oefen 100 Pfund Carborundum in 24 Stunden geliefert; 4 Pfund des Gemisches liefern etwa 1 Pfund Carbid.

Nach teilweisem Erkalten der Reaktionsmasse trennt man den die Hauptmasse bildenden grünglänzenden, aus unendlich vielen Krystallen bestehenden, dicht gefügten Carborundumcylinder von Graphit, amorphen Kohlenstoffsilicium und unangegriffenen Ausgangsmaterial mechanisch, zerstösst die Krystallbrocken und wäscht mit Säure und schliesslich mit Wasser. Das gereinigte Material wird dann zum feinen Mehle zerstampft und in einem aus mehreren Gefässen bestehenden Schlämmapparate in ebenso viele Pulversorten durch einen Wasserstrom getrennt. Nach dem Ablassen des Wassers trocknet man die Pulver und bringt sie zum Teil in dieser Form in den Handel; ein anderer Teil dient zur Herstellung von Schleifrädern, Schleifsteinen u. s. w. von jeglicher Grösse, Feinheit und Form.

Zwecks Darstellung von Rädchen, Schleifsteinen etc., welche ein hartes Bindemittel benötigen, wird Carborundum von entsprechender Feinheit dem Bindemittel durch Handarbeit einverleibt, worauf man die Masse in eine Form bringt und mittelst hydraulischen Druckes, der von 1 bis 100 t wechselt, presst. Die geformten Stücke werden auf einer Thonunterlage zunächst an der Luft getrocknet, darauf in porösen Thongefässen in Flammöfen mit steigender Flamme gebrannt. Der Brand dauert 30 Stunden; man geht bis zum beginnenden Schmelzen des Bindemittels, worauf man für einige Stunden die Temperatur hält. Dann lässt man erkalten. Die ganze Operation dauert 60 bis 80 Stunden; dann kann man den Ofen öffnen und die Gegenstände herausnehmen.

Die Rädchen u. s. w. besitzen eine rein grüne Farbe, sind ausserordentlich hart und leisten mit Corundrädchen verglichen in der Zeiteinheit die drei- bis vierfache Arbeit.

Moissan stellte die Eigenschaften des Siliciumcarbids [2]) dahin fest, dass dasselbe, wenn eisenfrei, farblos ist und zuweilen in regulären Sechsecken erhalten wird. Die Krystalle wirken auf den polarisierten Lichtstrahl, haben das spez. Gew. 3,22 bei 15°, ritzen Chromeisen und Rubin, werden weder von Sauerstoff noch von Schwefel bei 1000°, von Chlor nur oberflächlich bei 600° angegriffen. Bei 1200° wirkt Chlor zerstörend

[1]) Volkmann, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1894, Heft 10.
[2]) Compt. rend. 117. p. 425.

ein. Schmelzendes Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Königswasser und Flusssäure reagieren nicht darauf, während Bleichromat das Carborundum allmählich verbrennt, und schmelzendes Kalihydrat es unter Bildung von Carbonat und Silicat zerstört.

Silicium, Si = 28.

Im historischen Teile (S. 199) ist bereits erwähnt worden, dass Gore durch Elektrolyse von Kaliumsilikat, welches er durch Zusammenschmelzen von 1 Teil Kieselsäure und 2¹/₄ Teilen Kaliumcarbonat gewann, krystallisiertes Silicium dargestellt hat; sowie dass Ullig 1864 bei der Wiederholung des Versuches mit Kieselfluorkalium amorphes Silicium erhielt.

Neuerdings ist es Moissan gelungen, das Silicium auch durch Reduktion von Kieselsäure mit Kohle in seinem elektrischen Ofen darzustellen. Schon früher hatte er beobachtet, dass Kieselsäure bei Strömen von 1000 Amp. und 50 Volt sich als dichter Rauch verflüchtigt, der sich zu sehr leichten, lange in der Luft schwebenden Teilchen verdichtet. Lässt man nun den Strom nur so lange geschlossen, dass nicht sämtliches Siliciumdioxyd verdampft, so findet man nach dem Erkalten die Schmelze in ihrem unteren Teile mit Krystallen von Silicium durchsetzt.

Leichter lässt sich die Reduktion der Kieselsäure erreichen, wenn man ein Gemenge von gepulvertem Bergkrystall mit Kohlepulver in einem unten geschlossenen Kohlecylinder der elektrischen Hitzung aussetzt. Nach dem Erkalten ist die Oeffnung des Cylinders mit flockiger Kieselsäure gefüllt, weiter unten befinden sich fast farblose Krystalle von Siliciumcarbid und endlich folgt ein von erstarrten Tröpfchen durchsetzter Ring von schwarzen, glänzenden Krystallen von Silicium, denen freilich noch Siliciumcarbid beigemengt ist. Diese Krystalle werden nur von einem Gemisch von Salpetersäure und Flusssäure, sowie schon in der Kälte unter Feuererscheinung von Fluorgas angegriffen [1]).

Titan, Ti = 48 [2]).

Das Titan ist in reinem Zustande wohl noch nicht dargestellt worden; die Schwierigkeit, es durch Reduktion seiner Oxyde zu gewinnen, liegt vor allem in der Eigentümlichkeit des Titans, sich bei hoher Temperatur mit Stickstoff zu Titanstickstoff, Ti^2N^2, zu verbinden. Dieser Körper entstand, als man das Titanoxyd mit Kohle erhitzte; reiner erhielt Berzelius das Titan beim Erhitzen von Kaliumtitanfluorid mit Kalium oder Natrium; aber selbst, wenn man das Gemisch mit Kochsalz bedeckt, ist es kaum möglich, ein stickstofffreies Titan zu erhalten.

---

[1]) L'industr. électr. 1895, p. 296.
[2]) Moissan, Compt. rend. 1895, p. 70.

Wöhler und Deville[1]) brachten in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase oder Porzellan, die mit reinem Wasserstoff gefüllt war, ein Schiffchen, welches Kaliumtitanfluorid, und ein anderes, welches Natrium enthielt und erhitzten im Wasserstoffstrome so, dass der Natriumdampf zu dem Titansalze gelangte. Beim Auskochen der Schmelze blieb dann das Titan als amorphes, reduziertem Eisen ähnliches Pulver zurück.

Erhitzt man Kaliumtitanfluorid in einem gut verschlossenen Porzellantiegel mit Natrium, so erhält man das Titan als poröse schwarze Masse, die an verschiedenen Stellen messinggelbe oder bronzefarbene Teilchen zeigt[2]).

Genug, die verschiedenen Methoden gaben ein verschiedenes Titan von sehr zweifelhafter Güte, das jedenfalls niemals krystallinisch war.

In bis jetzt gelungenster Weise ist die Darstellung des Titans Moissan[3]) mit Hilfe seines elektrischen Ofens[4]) geglückt. Er verwandte als Material zunächst sorgfältig ausgewählten, von Silicium und Eisen möglichst wenig enthaltenden Rutil von Limoges, später, als er damit ein reines Metall nicht gewinnen konnte, künstlich erhaltene Titansäure. Diese Substanzen wurden mit Kohle innig gemischt, gepresst und getrocknet und darauf der Einwirkung des Voltabogens ausgesetzt.

Je nach der Intensität des benutzten Stromes entstanden dabei verschiedene Substanzen.

Bei 100 Amp. und 50 Volt erhielt Moissan z. B. ein geschmolzenes, krystallisierendes, indigblaues Oxyd; bei 300 bis 350 Amp. und 70 Volt das von Friedel und Guérin dargestellte Nitrid, Ti^2N^2, als bronzefarbene, geschmolzene, äusserst harte, schwer zerreibliche Masse vom spez. Gew. 5,18, welche Rubin und Diamant ritzt.

Um das Titan selbst zu erhalten, sind Ströme von 1000 Amp. und 60 Volt erforderlich, doch gelingt es selbst bei Anwendung eines Stromes von 2200 Amp. und 60 Volt nicht, eine vollständige Schmelzung zu erzielen.

Zu seinem Resultate zu gelangen, stampfte Moissan das möglichst innige, sorgfältig getrocknete Gemenge von Titansäure und Kohle in Mengen von 300 bis 400 g in einem cylindrischen Kohlentiegel von ca. 8 cm Durchmesser fest, brachte ihn mitten in den elektrischen Ofen und schloss den Strom mit 1000 Amp. und 60 Volt. Nach 10 bis 12 Minuten wurde derselbe unterbrochen, und der Tiegel erkalten gelassen. Der Tiegelinhalt zeigt sich nach dem Herausnehmen nur einige Centimeter tief geschmolzen; die Schmelze war von einer gelblichen Schicht von geschmolzener Titansäure umgeben; unter der Titanschmelze lag eine mehr oder weniger krystallinische Schicht des gelben Nitrids und unter diesem das blaue Oxyd, das oben erwähnt wurde.

---

[1]) Götting. Nachr. 1857, p. 237.
[2]) Glatzel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1829.
[3]) Moissan, Compt. rend. 1895, p. 70; D.R.P. Nr. 82282.
[4]) Compt. rend. 120, p. 290.

Das so gewonnene Titan enthielt ausser geringen Mengen Stickstoff und Silicium noch Kohlenstoff und zwar von letzterem umsomehr, je länger der Strom zur Wirkung gelangte.

Setzt man dieses Rohmetall nun mit Titansäure gemengt, nochmals während möglichst kurzer Zeit einem Strome gleicher Intensität aus, so erhält man ein Titan, welches frei von Stickstoff und Silicium ist und nur noch 2% Kohlenstoff enthält.

Dieses Titan zeigt wesentlich andere Eigenschaften wie das der früheren Darstellungen, so dass dieselben hier erwähnt werden müssen.

Es bildet eine geschmolzene Masse von glänzend weissem Bruche und dem spez. Gew. 4,87. Es ist von grosser Härte, so dass man Bergkrystall und Stahl damit leicht ritzen kann: dabei aber ist es verhältnissmässig leicht zerreiblich. Es ist schwerer schmelzbar als Vanadium und kommt weit hinter reinem Chrom, Wolfram, Molybdän und Zirkon. Es hat eine geringere Affinität zum Stickstoff, wie das bisher bekannte pulverförmige, verbrennt aber in Pulverform bei 800° in Stickstoff: die Vereinigung erfolgt unter Entbindung von Wärme.

Chlor greift Titan bei 325° unter Feuererscheinung an und bildet flüssiges Titanchlorid, $TiCl^4$; Brom erzeugt bei 360° ein dunkles Bromid, während Jod erst bei höherer Temperatur unter sichtbarer Feuererscheinung und Bildung eines festen Titanjodides reagiert.

Titan brennt mit Flamme in Sauerstoff zu amorpher Titansäure; Schwefel greift es bei der Schmelztemperatur des Glases langsam an.

In der Hitze des Lichtbogens verbindet sich Titan mit Bor und Silicium zu krystallinischen Verbindungen, die härter als Diamant sind.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Titan oder Titansäure mit Kohle in einem Kohleschiffchen bei Luftzutritt oder in Gegenwart von überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen unter Anwendung eines Stromes von 1000 bis 1200 Amp. und 70 Volt entsteht stickstofffreies Titancarbid, TiC, wobei überschüssiger Kohlenstoff als Graphit auskrystallisiert.

Titan löst sich leicht in geschmolzenem Eisen oder Blei: mit Kupfer, Zinn und Chrom bildet es Legierungen.

Kochende und konzentrierte Salzsäure greift Titan langsam unter Wasserstoffentwickelung an und bildet damit eine violette Lösung. Mit heisser Salpetersäure entsteht langsam Titansäure; Königswasser wirkt schneller. Viel leichter löst verdünnte Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung zu einer violetten Lösung.

Titan wird von geschmolzenem Kalisalpeter ohne merkbare Wärmeentbindung angegriffen; wird es aber in Pulverform in bis auf seine Zersetzungstemperatur erhitztes Kaliumchlorat eingetragen, so erfolgt eine lebhafte Feuererscheinung. Ebenso wird es von schmelzenden Alkalicarbonaten, sowie einem Gemische von Kalisalpeter und Pottasche unter Feuererscheinung angegriffen.

Wasserdampf wird bei 700° fast nicht, unter 800° nicht kontinuierlich zersetzt.

Bei beginnender Rotglut entzündet sich das Titan; die bei der Verbrennung frei werdende Wärme ist so gross, dass das Metall weissglühend wird.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass Moissan aus der Thatsache, dass beim Erhitzen des Gemenges von Titansäure und Kohle im Lichtbogen je nach der Intensität des angewendeten Stromes verschiedene Substanzen erhalten werden, den Schluss zieht, dass die Temperatur des Lichtbogens von der Stromintensität abhängig ist und sich gleichmässig mit der letzteren ändert.

Zirkonium, Zr = 90.

L. Troost[1]) hat versucht, im elektrischen Ofen mittelst des Flammenbogens eine Reduktion von Zirkonerde durch Zuckerkohle herbeizuführen und so das Metall darzustellen. Ganz ist ihm das nicht gelungen, denn er gelangte nur zu kohlenstoffhaltigen Legierungen.

Aus einem Gemische von Zirkonerde mit einer zur Reduktion nicht ganz ausreichenden Menge Zuckerkohle erhielt er bei Anwendung von Strömen von 30 bis 35 Amp. und 70 Volt in kleinen Mengen eine metallische Masse, welche 77,6 bis 76,9% Zr und 22,4 bis 23,1% C. enthielt, demgemäss annähernd eine auf die Formel C^2Zr stimmende Zusammensetzung zeigte.

Bei anderen Versuchen verwandte er einen mit Zirkonerde ausgeschlagenen Kohletiegel; dabei erhielt er ein an Kohlenstoff ärmeres Metall, welches eine stahlgraue Farbe hatte und selbst von den härtesten Feilen nicht geritzt wurde.

Auch Moissan[2]) hat die Reduktion von Zirkonerde durch Kohle im elektrischen Ofen studiert. Bei Anwendung eines Stromes von 360 Amp. und 70 Volt schmilzt Zirkonerde, gerät ins Kochen und verflüchtigt sich nach 10 Minuten in weissen Dämpfen, welche nach Verdichtung auf einem kalten Gegenstande einen feinen Staub darstellen; letzterer erscheint, nachdem man ihn mit Salzsäure von Kalk befreit hat, unter dem Mikroskope in undurchsichtigen, rundlichen Massen, welche alle Eigenschaften der Zirkonerde zeigen, Glas ritzen und die Dichte 5,10 besitzen. Im Tiegel bleibt Zirkonerde von krystallinischem Bruche zurück; reduziert man dieses Produkt im Kohletiegel, so bildet sich unter der geschmolzenen Zirkonerde ein Regulus von Zirkonmetall, welches weder Stickstoff noch Kohle, dagegen wechselnde Mengen Zirkonerde enthält.

Wendet man dagegen überschüssige Kohle an, so resultiert ein kohlenstoffhaltiges Metall, welches 4,22 bis 5,10% Kohlenstoff enthält, doch davon durch Zusammenschmelzen mit Zirkonerde befreit werden kann. Das so hergestellte Zirkon ist rein, hat das spez. Gew. 4,25 und ritzt Glas und Rubin.

In ganz analoger Weise verfuhr Troost[1]), um mittelst des elektrischen Flammenbogens zu

---

[1]) Compt. rend. **116**, p. 1227.
[2]) Compt. rend. **116**, p. 1222. — Bull. Soc. chim. Paris **11**, p. 863.

Thorium, Th = 231,8,

zu gelangen. Er erhielt dabei ein Thoriumcarbid ThC^2 vom spez. Gew. 10,15 bei 15° und ein kohlenstoffärmeres Metall. Der gewonnene Regulus ritzte nur schwierig Glas, war sehr brüchig, lieferte mit kaltem Wasser Wasserstoff und einen stark riechenden Kohlenwasserstoff und zerfiel an feuchter Luft je nach dem Kohlenstoffgehalte in ein schwärzliches oder fast weisses Pulver.

Durch Umschmelzen dieses Rohthoriums mit Thorerde wurde ein luftbeständigeres Präparat gewonnen, welches Troost für reines Thorium ansprechen zu dürfen glaubt.

Natrium, Na = 22,99.

Von den Verfahren, welche für die elektrolytische Gewinnung des Natriums in Betracht kommen, sind in erster Reihe zu nennen das-

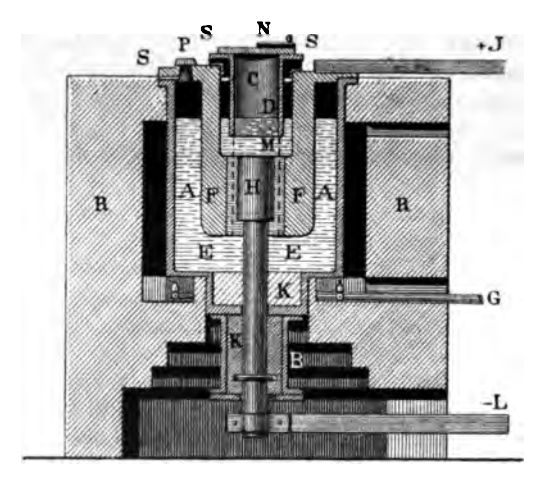


Fig. 184. Natriumgewinnung nach Kastner.

jenige von Kastner[1]) und das von Borchers[2]). Dieselben sollen daher zuerst besprochen werden.

Kastner zerlegt bei möglichst niederer Temperatur Aetznatron (bezw. zur Herstellung von Kalium Aetzkali) und arbeitet in dem durch Fig. 184 dargestellten Apparate. Durch den Boden eines eisernen Schmelzgefässes A ist die Kathode H geführt, zu deren Abdichtung und Befestigung der untere sich etwas verengende Teil des Gefässes und ein daran gefügtes Rohr B vor Inbetriebsetzung mit Aetzalkali ausgegossen wird, das nach kurzer Zeit erstarrt. Die am Deckel befestigten Anoden, die aus Metall bestehen können, tauchen in das durch eine Gasfeuerung geschmolzen gehaltene Aetznatron, während

---

1) 1890, D.R.P. Nr. 58121 und Engl. Pat. Nr. 13356.

2) Zeitschr. f. ang. Chem. 1893, p. 486 u. Borchers, Elektrometallurgie 1895.

der Cylinder M aus Drahtgewebe als Diaphragma zwischen H und F hängt. An dieses schliesst sich nach oben das Sammelrohr C, in welchem Wasserstoff und Metall D getrennt vom Sauerstoff, der durch die Deckelöffnung P entweicht, aufgefangen werden; P ist gleichzeitig auch zur Aufnahme eines Thermometers bestimmt. Das Rohr C ist durch den Deckel N verschlossen; derselbe liegt lose genug auf, um den Wasserstoff durchzulassen.

Sämtliche Apparatenteile sind durch Asbestplatten S voneinander isoliert.

J und L bezeichnen in der Figur die Stromleitungen.

Die Dimensionen der Elektroden und ihr Abstand müssen der Stromstärke angepasst sein; sind die Elektroden grösser als es gerade notwendig ist, so werden die Elemente vom geschmolzenen Bade absorbiert und vereinigen sich wieder; sind umgekehrt die Elektroden zu klein, so vergrössert sich der Widerstand und das Bad wird zu stark erhitzt, was ebenso schädlich ist.

Auf die Temperatur des Bades ist überhaupt sorgfältig zu achten; wird dieselbe zu hoch gehalten, so nimmt die Absorptionsfähigkeit des Bades für das Metall und den Sauerstoff zu, und es tritt praktisch eine Zersetzung nicht ein; infolgedessen darf die Masse nur auf eine die Schmelztemperatur um etwa 20° übersteigende Temperatur gebracht werden; gleichzeitig ist es notwendig, geeignete Mittel anzuwenden, um das Metall schnell vom geschmolzenen Bade zu trennen.

Das aufschwimmende Metall wird zu dem Zwecke mit Hilfe eines einem Schaumlöffel ähnlichen Apparates, der so fein durchbohrt ist, dass er das geschmolzene Natron durchlässt, das Metall aber zurückhält, ausgeschöpft.

Das kaustische Natron wird von Zeit zu Zeit nachgefüllt, so dass der Prozess sich kontinuierlich gestaltet.

Nach diesem Verfahren werden grosse Mengen Natrium hergestellt.

Borchers stellt für die Konstruktion praktisch brauchbarer Apparate zur elektrolytischen Natriumgewinnung folgende Grundsätze auf:

1. Als Kathodenmaterial ist nur ein feuerbeständiges Metall brauchbar, also vorzugsweise bessere Eisensorten.

2. Der Kathodenraum muss die Ansammlung und Abführung des Metalles gestatten, ohne dass das Metall mit reduzierbaren Substanzen in Berührung kommt.

3. Die Wandungen des Kathodenraums können gleichzeitig als Kathoden dienen, dürfen dann aber an der Aussenseite nicht vom Elektrolyten bespült werden.

4. Die Anode muss aus Kohle bestehen.

5. Der Anodenraum muss eine leichte Abführung des Halogens gestatten. Die Wandungen des ersteren müssen aus einem gegen Halogene und Haloidsalze widerstandsfähigen Materiale bestehen.

6. Die Wandungen des Anodenraumes dürfen nicht mit dem abgeschiedenen Metalle in Berührung sein.

7. Zwischen den Polen dürfen sich in dem Stromwege innerhalb der Schmelze keine Metallteile befinden.

8. Sämtliche Apparatteile müssen aus feuerfestem Materiale bestehen.

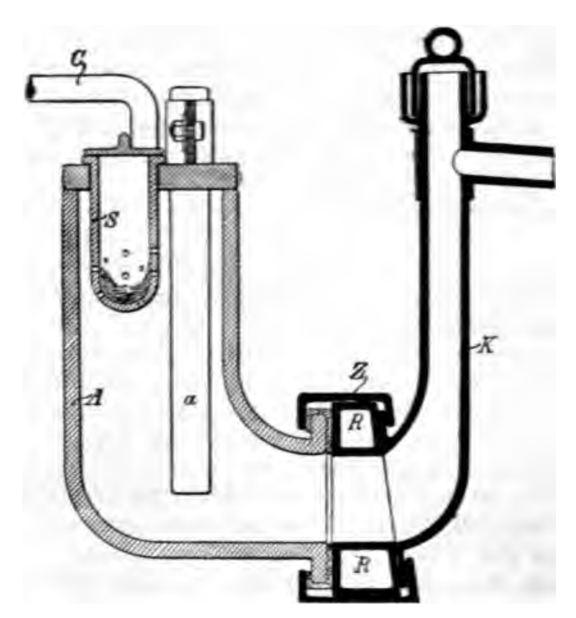


Fig. 185. Apparat zur Natriumgewinnung nach Borchers.

Den nach diesen Grundsätzen konstruierten Apparat Borchers zeigen Fig. 185 und 186 [1]).

Der Apparat besteht aus zwei kommunizierenden Gefässen, von denen das eine, der Kathodenraum K, aus Eisen, das andere Gefäss

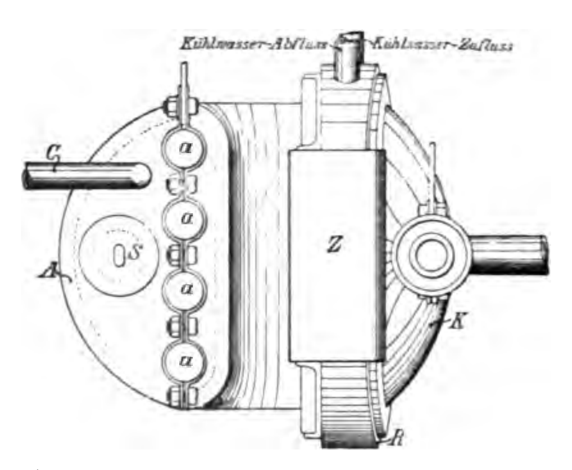


Fig. 186. Apparat zur Natriumgewinnung nach Borchers.

der Anodenraum A, aus Chamotte besteht; damit ist eine Hülle für die Anoden a geschaffen, durch welche kein Chlor zur Kathode gelangen kann und welche von aussen weder von Schmelze noch von den kräftig reduzierend wirkenden Metallen Natrium (und Kalium

[1]) Aus Zeitschr. f. angew. Chem. l. c.

berührt werden kann. Damit ist auch die Verwendung einer für die Metallansammlung und Ableitung günstigen, rohrförmigen Kathode möglich, auf welcher sich nur an der Innenseite Metall abscheiden kann, da die Aussenseite überhaupt nicht mit dem Elektrolyten in Berührung kommt.

Das Zusammenfügen der beiden Gefässe ist, wie die Abbildungen zeigen, durch einen hohlen, kühlbaren Metallring R und zwei oben und unten auf demselben angebrachte Klammern Z erreicht. Ein Zerspringen des aus Chamotte bestehenden Apparatenteiles wird dadurch verhütet, dass der gekühlte Ring nicht direkt mit dem Flansche des Anodenbehälters A in Berührung gebracht ist, indem ein dazwischen

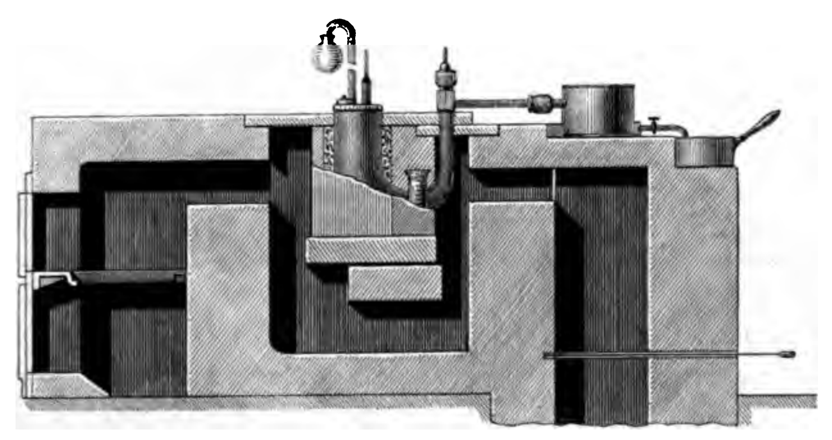


Fig. 187. Natriumgewinnung nach Borchers.

gelegter Asbestring gewissermassen als Dämpfer zwischen den schroffen Temperaturunterschieden beider Apparatteile dient.

Als Dichtungsmittel ist allein geschmolzenes und erstarrtes Salz zu verwenden.

Das Rohr C leitet das Halogen ab. Der Siebeinsatz S mit etwas Asbest auf dem Boden dient zum Nachfüllen von Salz in festen Brocken.

Die Stromdichte an der Kathode K muss etwa 5000 Amp. pro Quadratmeter betragen; die Spannung 10 Volt.

Den vollkommen montierten Apparat zeigt Fig. 187 (l. c.), der in etwa zwanzigfacher Vergrösserung für eine Produktion von 200 kg Natrium in 24 Stunden dienen soll.

Erwähnt sei noch der Apparat von Grabau[1]), welchen die Fig. 188 [2]) wiedergiebt. A ist das durch Deckel D geschlossene Schmelzgefäss, welches die glockenförmige, aus Porzellan, Chamotte oder anderem feuerfesten, die Elektricität nicht leitenden Materiale gefertigte Polzelle B und die um diese herum angeordneten Kohleanoden C enthält. Vom unteren Rande von B geht eine Wand w aus, welche die Polzellenwand p in einem gewissen Abstande umgiebt und bis über das Niveau der Schmelze reicht, so dass letztere nicht an die äussere Fläche

[1]) Ludwig Grabau in Hannover, D.R.P. Nr. 51 898 vom 8. Oktober 1889.
[2]) Aus Vogel-Rössing, Elektrometallurg. Enke, Stuttgart 1891, p. 142.

der Polzellenwand p treten kann. Durch den auf diese Weise gebildeten Raum wird vermieden, dass eine elektrische Verbindung zwischen der innerhalb der Polzelle und ausserhalb derselben befindlichen Schmelze durch die Wandung der Zelle hindurch eintritt; der elektrische Strom kann somit die Polzellenwand nicht durchlöchern.

An die Polzelle B setzt sich oben ein hohler eiserner Körper E mit dem zum Sammelgefässe S führenden Abflussrohre a; E bildet den

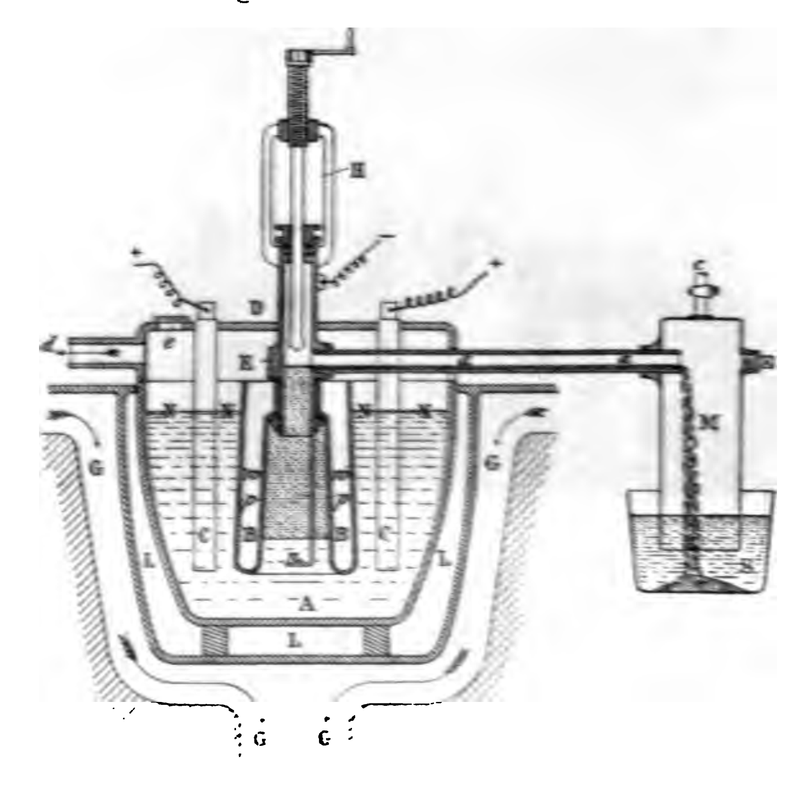


Fig. 198. Apparat zur Natriumgewinnung nach Grabau.

negativen Pol, welcher innerhalb der Polzelle durch eine stangenförmige Verlängerung n in möglichst gut leitende Verbindung mit der Schmelze gebracht ist. H ist eine Bohrvorrichtung zur Beseitigung etwaiger Verstopfungen.

Das abgeschiedene Chlor wird bei c abgeführt, während bei e die Beschickung mit Salz erfolgt, welches Grabau als Gemisch gleicher Moleküle von Natrium-Kalium-Strontiumchlorid angewendet wissen will.

Das Schmelzgefäss hängt in einem Luftbade L, welches durch Kanäle G mittelst heisser Gase geheizt wird.

Als Elektrolyt reines Chlornatrium zu verwenden, empfiehlt sich nicht wegen seines mit dem Siedepunkte des Natriums zusammenfallenden Schmelzpunktes (900°) und der Erfahrungsthatsache, dass mit steigender Reaktionstemperatur das Ausbringen an Natrium abnimmt. Geeignet für die Elektrolyse ist das niedriger schmelzende

Gemisch von Grabau; dasselbe liefert allerdings stets ein kaliumhaltiges Natrium; um davon freies Metall zu erhalten, stellt man sich leicht schmelzbare Salzgemische von Natriumchlorid mit Haloidsalzen des Baryums, Strontiums oder Calciums (ausser Chlorcalcium!) her.

Borchers berechnet (l. c.) die Kosten einer Anlage nach seinem Systeme zur Fabrikation von ca. 100 kg Natrium wie folgt:

25 Zersetzungsapparate	Mk. 1500.—
Dynamos zur Lieferung von 100 elektrischen PS	„ 12000.—
Dampfmaschinen oder Gasmotorenanlage mit einer Leistungsfähigkeit von 125 PS	„ 40000.—
Bau-, Installationskosten etc.	„ 20000.—
	Mk. 73000.—

Für den Betrieb sind täglich zu rechnen:

350 kg Salz	Mk. 7.—
3 t Kohlen zur Krafterzeugung	„ 30.—
1 t Kohlen zur Heizung der Apparate	„ 10.—
2 Heizer	„ 10.—
2 Maschinisten	„ 15.—
6 Mann Bedienung	„ 24.—
Abnutzung der Schmelzgefässe	„ 100.—
Zinsen und Amortisation	„ 34.—
	Mk. 230.—

würden demnach die Gestehungskosten von 100 kg Natrium betragen.

Das metallische Natrium findet neuerdings ausgedehnte Verwertung zur Herstellung von Natriumsuperoxyd und Cyankalium (s. Gold), sowie zu den bekannten Reaktionen in der organischen Chemie und zur Gewinnung von reinem Aetznatron.

Kalium, K = 39,03.

Die elektrolytische Abscheidung des Kaliums aus Gemischen von Chlorkalium und Erdalkalihalogenen lässt sich unter denselben Voraussetzungen und mit denselben Apparaten bewerkstelligen wie die des Natriums.

Ein Vorschlag Linnemanns unter denselben Bedingungen, wie sie bei Lithium beschrieben sind, Cyankalium zu zersetzen [1], ist wegen des hohen Preises des Kaliumcyanids praktisch nicht durchführbar.

Alkalilegierungen.

Davy und Berzelius bedienten sich, wie in dem historischen Ueberblicke dieses Handbuchs dargelegt ist, um die schwer zu gewinnenden Alkali- und namentlich Erdalkalimetalle zu erhalten, ihrer leichter zugänglichen Legierungen mit Quecksilber; da solche Legierungen in vielen Fällen ebenso reagieren wie das Alkalimetall allein, so stellt man einige derselben auch technisch dar [2].

Natriumquecksilberamalgam erhält man nach Sinding-Larsen mit Hilfe folgenden Apparates [3] (Fig. 189).

[1] J. f. pr. Chem. 73, p. 415.
[2] Rogers, Proc. of the Wisconsin Natural History Society 1889.
[3] Norw. Pat. Nr. 2925 von 1892.

Derselbe besteht aus den Behältern A und B; B ist unten offen, wird aber während der Elektrolyse durch das in A befindliche Quecksilber Q geschlossen; durch das Gewölbe von B ist ein als Anode dienender Kohlestab C in den Apparat eingelassen; das Rohr R führt Chlor und etwa überschüssige Flüssigkeit ab. Als Kathode dient das zur Amalgamierung zu verwendende Quecksilber, welches bewegt und mit einer Schicht Petroleum überdeckt ist.

Nach der den gleichen Zweck verfolgenden Methode von Castner [1]) sind in das Zersetzungsgefäss zwei Scheidewände so eingefügt, dass

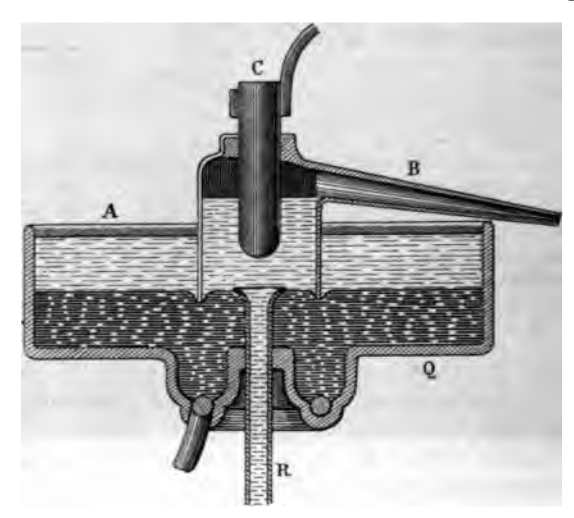


Fig. 189.
Sinding-Larsens Apparat zur Gewinnung von Natriumquecksilberamalgam.

alle drei Abteilungen durch weite Nuten im Boden des Gefässes unter den Scheidewänden in Verbindung stehen. Der Boden des Gefässes ist mit einer dünnen Quecksilberschicht gefüllt. Die Kathode besteht aus einer Anzahl Metallblechen und hängt in der mittleren, Wasser führenden Abteilung, während die Kohleanoden in den äusseren Abteilen von Salzlösung umgeben sind. Dem ganzen Apparate wird während der Elektrolyse eine schaukelnde Bewegung gegeben.

Bleinatrium, Bleizinn (cf. oben Rogers) und leicht schmelzbare Legierungen stellt Borchers (l. c.) in folgendem Apparate (Fig. 190) dar. Das eiserne Schmelzgefäss setzt sich aus einem mit einem Kühlringe versehenen Cylinder und einem umgekehrten Hohlkegel zusammen; die Innenwand des konischen Apparatteils ist mit Vertiefungen bezw. Vorsprüngen versehen, so dass dadurch terrassenförmig übereinander liegende Rillen entstehen. Die oberste tiefste Rille dient als Sammel- und Schmelzraum für das durch einen oder mehrere Trichter in den Apparat einzuführende Blei, während die übrigen das Hinunterrieseln des flüssigen Bleies möglichst verzögern, damit es unter häufigem Wechsel seiner Oberfläche auf diesem Wege viel Natrium aufnehme.

---

[1]) Castner, 1892 u. 1893, Engl. Pat. Nr. 16046 u. 10084; D.R.P. Nr. 77064; s. noch Askins u. Applegarth, D.R.P. Nr. 64409; Kellner, D.R.P. Nr. 70007; Vautin, D.R.P. Nr. 73304; Hermite u. Dubose, D.R.P. Nr. 67851.

Man kann das Blei auch aus dem über der Feuerung aufgestellten Einschmelzgefässe E in das Legierungsgefäss führen, welches durch ein vom Boden ausgehendes Rohr mit einem durch abgehende Heizgase warm gehaltenen Sammelbehälter B in Verbindung steht, aus welchem die Legierung zum Verbrauche oder zum Aufbewahren entnommen wird.

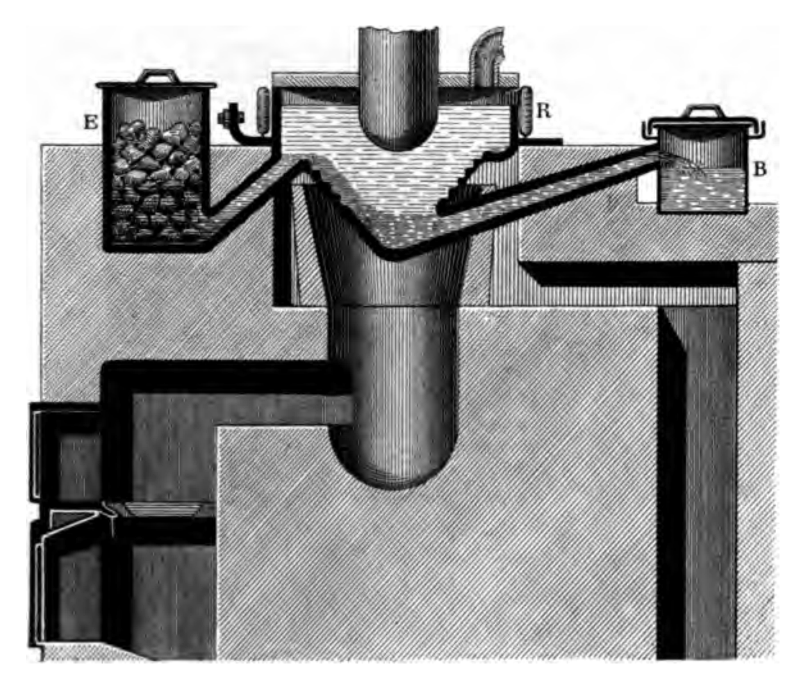


Fig. 190.
Borchers' Apparat zur Herstellung leicht schmelzbarer Alkalilegierungen.

Das Schmelzgefäss ist mit einem Chamottedeckel geschlossen, durch welchen die entweder aus einem dicken Kohlenstabe oder einer entsprechenden Anzahl dünner Kohlenstäbe bestehende Anode, sowie das Chlorableitungsrohr geführt ist.

Der gekühlte, cylindrische obere Teil des Schmelzgefässes bedeckt sich im Innern mit erstarrter Schmelze und wird dadurch vor den Chlorangriffen geschützt.

Die Figur zeigt gleichzeitig die Art der Einmauerung des Apparates.

In 15facher Vergrösserung eignet sich derselbe nach seinem Erfinder für Ströme von 300 Amp., entsprechend einer Stromdichte von 5000 Amp. pro Quadratmeter Kathode; die Stromspannung braucht nur 6 bis 8 Volt zu betragen und steigt, wenn man das Blei nicht mehr als 10 % Natrium aufnehmen lässt, während der ganzen Betriebsdauer nicht über 8 Volt.

Da auch die Apparate viel billiger und dauerhafter sind als die für Natriumgewinnung, so sind die Herstellungskosten erheblich niedriger.

Neuerdings will Hulin[1]) Alkali- und Erdalkalilegierungen mit den Schwermetallen dadurch erhalten, dass er bei der Elektro-

[1]) D.R.P. Nr. 79435 vom 15. Juni 1894.

lyse der geschmolzenen Alkali- und Erdalkalisalze neben einer Kohleanode solche aus den hinzu zu legierenden Metallen verwendet. Fig. 191[1]) zeigt den dazu konstruierten Apparat.

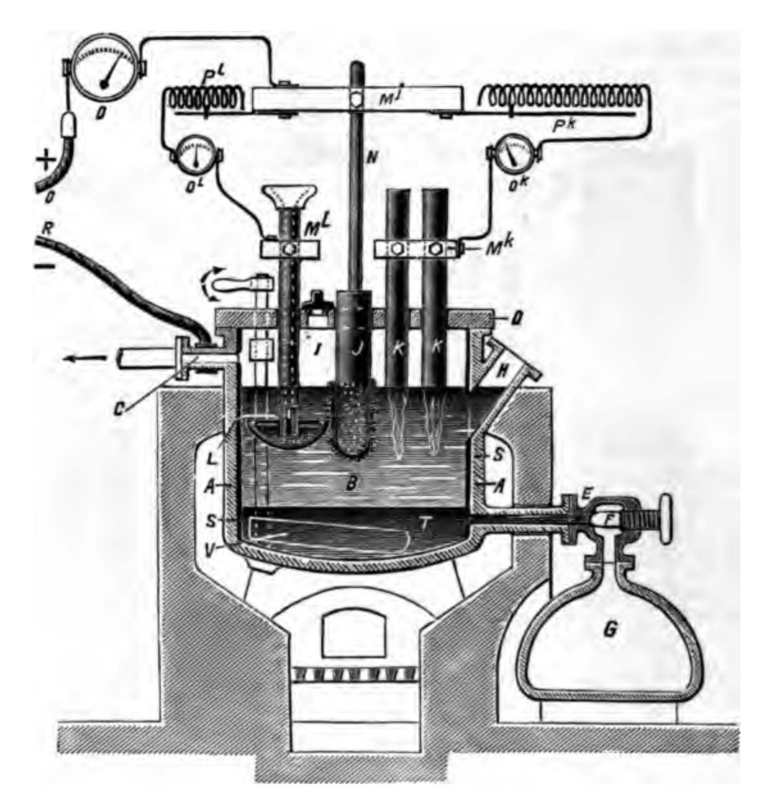


Fig. 191.
Hulins Apparat zur Herstellung von Alkalilegierungen mit Schwermetallen.

A ist ein eiserner Schmelztiegel, welchen man, um wenigstens bei Einleitung der Operation das Alkalisalz zu schmelzen, in einen Ofen bringt.

B ist das im schmelzflüssigen Zustande befindliche Alkalibad, z. B. Chlornatrium, und C ein Rohrstutzen für den Austritt des frei werdenden Halogens.

Der Deckel D aus teuerfestem Materiale hat Oeffnungen erhalten, durch welche die Elektroden hindurchgeführt sind, derart, dass die Oeffnungen möglichst gut abgedichtet sind. E ist ein Rohr am Boden des Tiegels zum Abstich der gebildeten Legierung, F die Verschlussvorrichtung für dieses Rohr und G der Sammelbehälter. H ist ein grösseres seitliches Rohr, dessen untere Oeffnung vollständig im Bade liegt, so dass man das Alkalisalz ohne Oeffnung der das Chlor enthaltenden Kammer I und infolgedessen ohne Gasverlust und üblen Geruch einbringen kann.

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1, p. 541.

J ist die Kohleelektrode, an welcher das Halogen in Freiheit ge- tzt wird; dieselbe kann nötigenfalls an einer Metallstange N auf- ıhängt sein, während K K e zweiteilige, z. B. aus Eisenstangen bestehende etallanode darstellen.

L ist ein Anodenträger ıs Kohle mit dem das issige Schwermetall ent- ıltenden Napfe; das be- effende Metall kann durch e oben erweiterte, in der :hse der Anode befind- :he Bohrung eingeführt erden und gelangt durch rei seitliche Löcher unten den Napf.

M_J, M_K, M_L sind metal- che Träger für die An- en. Dieselben dienen zur ıführung des Stromes ch dessen Teilung und ıd mit Druckschraube sgestattet, welche den romschluss herstellt, und rmittelst welcher die An- en nach Belieben ge- ben oder gesenkt wer- n können.

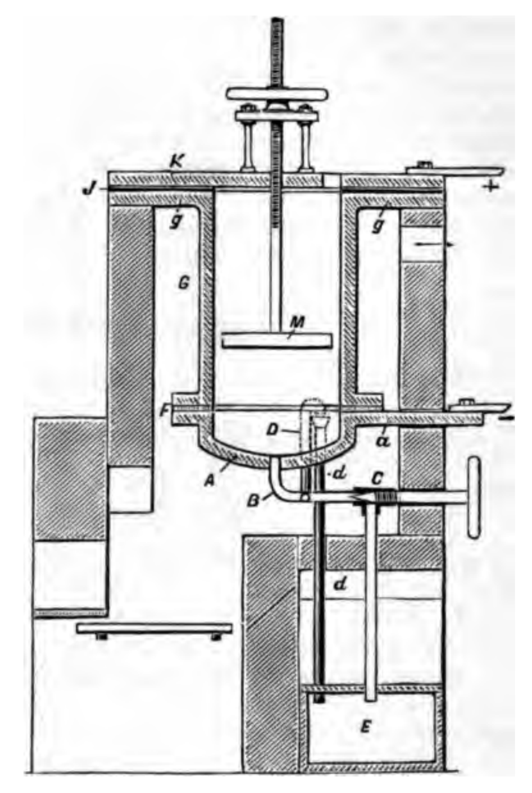


Fig. 192. Apparat zur Herstellung von Natrium- und Kaliumbleilegierungen.

Zur Kontrollierung der romstärke in jeder der ei Anoden dienen die np.-Meter O, O_K, O_L, ihrend behufs Verteilung des Stromes in den Anoden je ein Amp.- eter und eine Metallanode durch Regulierwiderstände p_K und p_L ver- nden sind.

Q und R sind die Hauptstromleitungen; R steht mit dem die ıthode bildenden Tiegel in Verbindung.

Das Tiegelfutter S kann je nach Bedarf aus verschiedenem Mate- .le bestehen, z. B. bei Chlornatrium aus Magnesia.

T bedeutet die Alkalimetalllegierung; V eine Rührvorrichtung, wöhnlich aus Eisen.

Von den drei Anoden K K L braucht gegebenen Falles nur die eine er die andere verwendet zu werden.

Hetherington, Hurter und Muspratt[1]) stellen Natrium- und ıliumbleilegierungen dar, indem sie die geschmolzenen Hydrate dieser etalle unter Anwendung von flüssigem Blei als Kathode elektro- sieren. Sie bedienen sich dazu folgenden Apparates (Fig. 192)[2]).

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 5831 von 1894.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, p. 47.

Das Schmelzgefäss besteht aus Gusseisen und enthält in seinem unteren Teile A das Blei; getrennt durch eine aus Asbest, Kalk oder dergleichen bestehende Isolation F ist der Bleibehälter mit dem cylindrischen Teile G verbunden; zur Abdichtung wird empfohlen, den Flanschrand zu kühlen; auch der Deckel K, durch den die Anode M eingeführt wird, ist isoliert (J) auf den Flansch g aufgelegt; letzterer ermöglicht das Einhängen des Apparates in eine Heizkammer; zum Ablaufen der Legierung und zur Regulierung der Bleischicht sind die Rohre B, D und d angebracht. B kann bei C durch ein Ventil geschlossen werden. Zur Aufnahme der fertigen Legierung und des Ueberlaufes dient der Behälter E. Die Anode ist durch den Ansatz a mit der Leitung verbunden.

Aetzalkali und Alkalicarbonat.

Seit einigen Jahren gewinnt man **Chlor und Alkali** durch elektrolytische Zersetzung von Chloralkalilösungen; der Prozess verläuft theoretisch in einfachster Weise, z. B.

$$KCl = K + Cl$$
$$K + H^2O = KOH + H.$$

Trennt man Anoden- und Kathodenraum durch ein Diaphragma, so lässt sich der Prozess scheinbar ganz einfach und glatt durchführen.

In Wirklichkeit aber hat man auch hier zunächst wieder mit Polarisationserscheinungen zu rechnen; es wird nämlich nicht nur das Chloralkali, sondern auch Wasser in seine Bestandteile zerlegt, was durch das Auftreten von Sauerstoff an der Anode erwiesen ist. Oettel[1], welcher diese Zerlegung einem eingehenden Studium unterworfen hat, führt diese Sauerstoffentwickelung in der Hauptsache darauf zurück, dass auch das bei der Elektrolyse gebildete Aetzalkali der Einwirkung des Stromes unterworfen wird, wobei der Effekt der der Wasserzersetzung ist; gestützt wird diese Auffassung dadurch, dass bei der Elektrolyse von Chlorcalcium und Chlormagnesium, welche unlösliche, den Strom nicht leitende Hydroxyde bilden, das entwickelte Chlor sauerstofffrei ist. Dieses Auftreten des Sauerstoffs giebt natürlich Veranlassung zu sekundären Reaktionen; so spielen sich bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen folgende Prozesse gleichzeitig ab:

1. Elektrolyse von Chloralkali, unter Bildung von Aetzalkali, Chlor und Wasserstoff.
2. Elektrolyse von Aetzalkali, unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff.
3. Bildung von unterchlorigsaurem Alkali, durch Einwirkung von Chlor auf Aetzalkali.
4. Bildung von Chlorat durch Oxydation des vorigen.
5. Elektrolyse des unterchlorigsauren Salzes unter Bildung von Aetzalkali, Wasserstoff, unterchloriger Säure und Sauerstoff.
6. Elektrolyse des Chlorates unter Erzeugung von Aetzalkali, Wasserstoff, Chlorsäure und Sauerstoff.

---

[1] Chemische Zeitung 1894. p. 69.

7. Reduktion des zur Kathode diffundierten unterchlorigsauren Salzes zu Chlorid.

8. Reduktion des zur Kathode diffundierten Chlorates zu Chlorid.

Eine direkte Oxydation der Alkalichloride zu Hypochloriten und Chloraten findet nach Oettel nicht statt, vielmehr ist die Bildung derselben stets auf die Wechselwirkung zwischen Chlor und Aetznatron zurückzuführen. Mit der Durchlässigkeit der Membran und steigender Alkalität der Lauge wächst die Menge der Sauerstoffsalze.

So besteht in dem scheinbar einfachen Prozesse der elektrolytischen Zerlegung der Chloralkalilösungen zunächst die Schwierigkeit, die Wiedervereinigung der Zersetzungsprodukte zu verhindern.

Die unbefriedigende Ausbeute soll indessen noch einen anderen Grund haben: Hermite und Dubosq[1]) erklären dieselbe dadurch, dass Na^2O eine schwächere Wärmetönung besitzt als NaCl. Ein Strom, welcher Chlornatrium zersetzt, würde also auch das einmal erzeugte und in den Stromkreis übergegangene Natron wieder zerlegen und die elektromotorische Kraft daher verloren gehen, wenn man das Natron nicht sofort in eine Verbindung von höherer Wärmetönung überführt. Sie empfehlen daher einen Zusatz von so viel gelatinöser Thonerde, dass sich ein Alkalialuminat bildet; das Chlor wird entfernt, das Aluminat nach Unterbrechung der Elektrolyse mit Kohlendioxyd gefällt und so neben Natriumkarbonat wieder Thonerde gewonnen.

Denselben Zweck, das gebildete Natron schwer oder unlöslich sogleich abzuscheiden, hat man durch Einleiten von Kohlendioxyd, wobei Natriumbikarbonat entsteht und dadurch zu erzielen gesucht, dass man in den Kathodenraum eine Fettsäure, frei oder als Glycerid in Form von Talg, Palmöl oder dergleichen einspritzte; der sich dadurch bildende Seifenleim geht an die Oberfläche, wobei er sich abscheidet und abgeschöpft werden kann; man kann auch die Kathodenflüssigkeit von Zeit zu Zeit in ein Gefäss, welches die Fettsäure enthält, laufen lassen, die sich bildende Seife abnehmen und die Lauge nach frischem Zusatze von Alkalichlorid weiter elektrolysieren. Die so gewonnene Seife kann als solche Verwendung finden oder durch Kohlendioxyd zersetzt werden, wobei man Alkalikarbonat und die Fettsäure gewinnt[2]).

Blackmann in New York[3]) verhindert die Wiedervereinigung der Produkte durch Benutzung von Centrifugalzellen verschiedener Konstruktion.

Noch manche andere Vorschläge sind gemacht worden; in vielen Fällen nimmt man die Elektrolyse so vor, dass man unter Benutzung von Quecksilber als Kathode zuerst ein Amalgam herstellt, welches dann durch Wasser zersetzt wird (s. u.).

Die Elektrolyse der Alkalichloride macht die Anwendung eines Diaphragmas zur Notwendigkeit; hier liegt die zweite technische Schwierigkeit, ein Material zu finden, welches ohne nennenswerte Erhöhung des Widerstandes auf die Dauer widerstandsfähig sich erweist, oder welches wenigstens nicht gar zu schnell unbrauchbar wird. Inwieweit diese Aufgabe praktisch gelöst ist, ist schwer zu sagen; die Fabriken, welche nun schon geraume Zeit einen Dauerbetrieb haben,

[1]) D.R.P. Nr. 66 089.

[2]) Parker & Robinson, The Electr. Construction Co., Engl. Pat. Nr. 4920 v.

[3]) D.R.P. Nr. 69 087.

müssen wohl im Besitze geeigneter Diaphragmen sein; da sie ihre Erfahrungen indessen nur durch mancherlei Opfer an Geld und Zeit gewonnen haben, so halten sie ihre Kenntnis sorgfältig geheim; daher kann hier nur von Vorschlägen gesprochen werden, welche man gemacht, probeweise versucht und vielleicht auch hie und da noch in Gebrauch hat.

Die ersten Diaphragmen bestanden aus Pergamentpapier; doch hatte man damit keinen Erfolg; nach Versuchen der „Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall" kann man dieselben dadurch haltbar machen, dass man der Anodenflüssigkeit von vorneherein 2 % Chlormagnesium oder Chlorcalcium zufügt; es bildet sich dann ein fester Kalk- bezw. Magnesiabelag auf dem Diaphragma, indem ein Teil des freigewordenen Alkali in das Pergament dringt und drinnen verbleibt. Enthält die Anodenlauge genügend Kalk gelöst, so verdickt sich dieser Belag [1]).

Häufig werden die Diaphragmen aus präpariertem Asbest angefertigt; so verwenden Andréoli und Hanbury [2]) pulverisierten, gebrannten Asbest; Greenwood [3]) einen Porzellanasbest; das Caustic Soda and Chlorine Syndicate hat Diaphragmen aus Schiefer, die in Asbest eingepackt sind [4]); die Anciennes salines dominales de l'Est stellen Platten aus Kalksteinblöcken oder aus einem angefeuchteten Gemische von gepulvertem Kalkstein und gebrannter Magnesia unter Druck her [5]) u. s. f.

Um den üblichen Diaphragmenwänden aus Pergament, Asbestpappe etc. in dünner Schicht eine genügende Festigkeit zu verleihen, werden dieselben nach Pieper [6]) unter Bildung eines Kastens zwischen zwei Gittern aus parallelen widerstandsfähigen Stäben in der Weise festgehalten, dass die Stäbe des inneren Gitters oben und unten in entsprechende Zahnschnitte von senkrecht zu den Stäben liegenden Rahmen, welche durch ihre Form den Grundriss des Kastens bestimmen, eingreifen, und das äussere Gitter an die Rahmen und das dazwischenliegende Diaphragma durch Gummiringe, Drähte oder Bänder angepresst wird. Um die Haltbarkeit des Systems zu erhöhen, können noch Zwischenrahmen angeordnet werden. Zum Zwecke horizontaler Aufstellung oder Stabilisierung des Kastens können eine oder mehrere Seitenflächen desselben offen bleiben bezw. massiv ausgeführt werden.

Auch Diaphragmen von Thon sind hergestellt worden, und es sind in dieser Beziehung die Untersuchungen von Haeussermann und Fein über das Verhalten von gewöhnlichen und von Pukallschen Zellen [7]) aus hart gebrannter Thonmasse während der Elektrolyse von Interesse [8]).

Kellner in Hallein [9]) hat vorgeschlagen als Diaphragmen Platten aus Seife (für die Zersetzung von Kochsalz Natronseife, von Chlorkalium Kaliseife) anzuwenden, eventuell in Verbindung mit einem unterstützenden Gerüste aus einem Materiale wie Glaswolle, Asbest oder

---

[1]) Chemische Industrie 1893, p. 129.
[2]) Electr. Review **33**, p. 385.
[3]) Cross u. Bevan, J. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 400.
[4]) Chem. Ind. 1893. p. 128.
[5]) D.R.P. Nr. 82352.
[6]) D.R.P. Nr. 78732; s. auch Kiliani, Suter, Rathenau u. Elektrochem. Werke, Engl. Pat. Nr. 15276 von 1894.
[7]) D.R.P. Nr. 79258.
[8]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, p. 9.
[9]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1893, p. 1159.

dergleichen, welches von den auftretenden Zersetzungsprodukten nicht angegriffen wird.

Diese vielen verschiedenen Versuche lassen die Schwierigkeit, ein geeignetes Diaphragmenmaterial zu finden, deutlich erkennen, und es mag daher mit diesen Proben genug sein.

Auch für die Anoden galt es ein geeignetes Material zu finden, welches der Einwirkung des Chlors dauernd bezw. wenigstens längere Zeit widerstand; in der Regel nahm man Retortenkohle, die, um ihren Zerfall zu verhindern, passend armiert war; oder man stellte die Elektroden aus einem Gemisch von Teer und Retortenkohle her und gab ihnen einen Metallkern; auch Platin, Bleisuperoxyd, Schwefeleisen, Phosphide und Silicide sind zu Anoden verarbeitet worden. Wie die Frage am besten gelöst ist, lässt sich wiederum nicht sagen, da auch das geheim gehalten wird.

Die Kathoden wählt man aus Eisen und zwar ist es gleichgültig, ob sie Platten oder Drahtgewebe darstellen, wenn nur in beiden Fällen zur Zersetzung die richtige Stromdichte gewählt wird.

Von den zahlreichen Verfahren, welche zur elektrolytischen Gewinnung von Aetzalkali bezw. Carbonat und Chlor vorgeschlagen sind, können hier nur wenige besprochen werden, doch werden sie immerhin genügen, um die Vielseitigkeit in der Konstruktion der Apparate zu zeigen.

Die Société Outhenin Chalandre Fils & Cie.[1]) benutzt die in folgenden Figuren[2]) zum Ausdruck kommenden Apparate, von denen Fig. 193 einen in zwei verschiedenen Ebenen ausgeführten Vertikallängsschnitt, Fig. 194 einen Querschnitt, Fig. 195 und 196 Einzelanordnungen darstellen.

Als Zersetzungsgefäss dient ein dichter Bottich K, welcher etwas grösser ist als der darin einzusetzende Anoden- und Kathodenbehälter. Der Anodenraum besteht aus zwei mit Oeffnungen versehenen Platten A und B; in Nuten dieser Platten sind die Seitenwandungen C und D und der Boden F eingelassen; ein Deckel G schliesst den Anodenraum oben hermetisch. Je zwei der zahlreichen Oeffnungen in den Wandungen A und B liegen einander so gegenüber, dass ihre Verbindungsachsen eine schwache Neigung besitzen. In diese Oeffnungen werden röhrenförmige Diaphragmen eingelegt. Zwischen diesen Rohrreihen hängen die Anodenplatten aus Kohle. Die Kathoden sind Eisenbleche und in die Diaphragmenrohre eingefügt. Die Stromabführung von den Kathoden geschieht durch die Stäbe h, welche mit jenen und den Stromleitern verschoben werden. Die mit F bezeichneten Bolzen und Verschraubungen dienen zum Zusammenklammern der Wände des Anoden- und Kathodenbehälters.

Die Stromzuführung zu den Anoden ergiebt sich aus Fig. 193 und 194. Zu- und Ableitungsrohre für Gase und Flüssigkeiten vervollständigen den Apparat.

Das „Caustic Soda and Chlorine Syndicate“ arbeitet in Snotland, Kent, nach dem Verfahren von Greenwood[3]).

Dasselbe ist im wesentlichen dadurch gekennzeichnet, dass die Trennung des Kathodenraums vom Anodenraum durch eine Anzahl

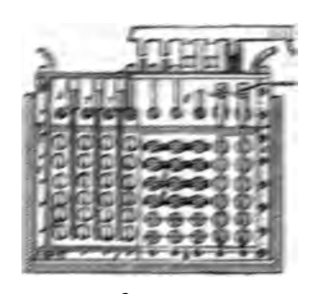
---

[1]) Engl. Pat. Nr. 15906 vom Jahre 1893.

[2]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1, p. 22.

[3]) Cross u. Bevan, J. Soc. Chem. Ind. 1892, p. 400; Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, p. 432.

V-förmiger, über- und ineinander nach Art der Jalousien angeordneter Porzellanplatten bewerkstelligt wird, deren Zwischenräume mit Asbest ausgefüllt sind. Die Kathoden bestehen aus Eisen; als Anoden dienen unregelmässige Stücke von Retortengraphit, welche durch Imprägnieren von Teer und darauffolgendes Glühen bei Luftabschluss zu



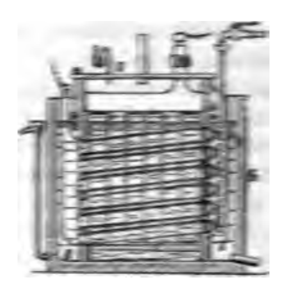


Fig. 133. Fig. 134.
Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien der Soc. [illegible] Chalandre Fils & Cie.

einem Ganzen verkittet werden, worauf die Verbindung mit der Stromleitung dadurch hergestellt wird, dass man den so erhaltenen und entsprechend zugeschnittenen Block im Inneren aushöhlt und die Oeffnung nach dem Einführen der Leitungsdrähte mit Letternmetall ausgiesst; sehr dauerhaft ist diese Art der Verbindung nicht, weil die Anodenflüssigkeit schon nach kurzer Zeit in das Innere der Kohle eindringt und dann das Metall angreift. Die Kohlen müssen nach sechs- bis achtwöchentlichem Gebrauche durch neue ersetzt werden; von je dichterer Beschaffenheit dieselben sind, um so länger halten sie. Die Ursache der Abnutzung ist darin zu suchen, dass der Graphit gegen das nascierende Chlor nicht ganz indifferent ist, sondern dass beide Körper zu Chlorkohlenstoffen sich vereinigen, welche mit dem Chlor sich verflüchtigen und in diesem nachgewiesen werden können. Als Verunreinigung des Chlorgases kommen sie praktisch nicht in Betracht.

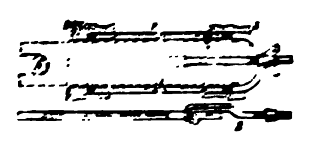


Fig. 135 und 136.
Zu den Apparaten von Chalandre Fils & Cie.

Die Bäder bilden rechtwinklige Gefässe von Schiefer oder von Eisen, in welche die Zellen eingesetzt sind; die zur Abdeckung der letzteren dienenden Zementplatten sind mit Oeffnungen versehen, welche zum Nachfüllen von Salz, zur Ableitung des Chlors etc. bestimmt sind.

Vor Beginn der Operation wird der Kathodenraum bis nahe zum Rande mit einer gesättigten Salzlösung angefüllt, während der Flüssigkeitsspiegel im Anodenraume etwa 12 mm höher gehalten werden soll, um die Diffusion nach dieser Seite hin thunlichst zu verhindern.

Sobald die Salzlösung einen Gehalt von höchstens 10 % Natronhydrat erreicht hat, wird sie der weiteren Stromwirkung entzogen. Das entstandene Natronhydrat wird durch Eindampfen der Lauge unter fortwährendem Aussoggen des sich bei steigender Konzentration zunächst abscheidenden Kochsalzes gewonnen; es gelingt auf diese Weise, das Kochsalz bis auf 1 bis 2 % im fertigen Aetznatron herauszubringen.

Solvay & Co. schlagen vor [1]), zu der elektrolysierten Flüssigkeit eine starke Lösung von Aetznatron (40° B.) zuzusetzen, wodurch alles noch in Lösung befindliche Salz gefällt wird. Um aus dem erfolgenden Salzschlamme, von welchem sich nur ein geringer Teil Natronlauge klar abziehen lässt, die letztere zu gewinnen, verfährt man wie folgt. Der Salzbrei wird in ein cylindrisches, mit Dampfheizmantel versehenes Gefäss gebracht, in dessen unterem Teile ein für Flüssigkeiten durchlässiger Boden eingelegt ist. Ist die Flüssigkeit auf 100° erhitzt, so lässt man oben in das Gefäss eine konzentrierte Salzlösung mit der Vorsicht einfliessen, dass keine Mischung erfolgt, und öffnet gleichzeitig einen Abflusshahn im Boden des Behälters. Dadurch wird die Aetznatronlauge gleichmässig aus der Krystallmasse verdrängt. Man braucht zu dem Zwecke das gleiche Volum Salzlösung. Die Aetzlauge wird dann in Dreikörper-Vakuumapparaten eingedampft.

Zu seiner Abscheidung führt man das Natron wohl auch durch Kohlendioxyd in Bicarbonat über.

Gleichfalls in Snodland arbeitet die „Electrolytic Caustic Soda and Chlorine Trust" nach den Patenten von Richardson [2]) und Holland [3]); dieselbe benutzt Anoden aus Gaskohle [4]); die einzelnen aus Schiefer hergestellten Bäder werden hintereinander geschaltet; die Kathodenräume sind einfach durch Schiefer abgeteilt; die porösen Scheidewände hat man aufgegeben. Die kaustische Lauge bereichert sich täglich um 1% und wird abgelassen, wenn man 14% erreicht hat. Das Chlor wird von Kalkmilch absorbiert.

Die Wasserstoffpolarisation wird durch Kupferoxyd aufgehoben [5]).

Nach diesem Verfahren sollen in Snodland pro Woche 52 Tonnen Natronhydrat und 128 Tonnen Chlorkalk gewonnen und an jeder Tonne ca. 100 Mk. Gewinn erzielt werden [6]).

Eine eigentümliche Zelle zur Zerlegung der Alkalichloride benutzt Le Sueur [7]); flache Kohlestücke werden in eine Form eingepasst, durch Blei verkittet und der untere Teller dann abgeschnitten; die ganze Elektrode wird in eine Thonglocke mit drei Oeffnungen eingesteckt und schräg in das Bad eingelegt. Die eine Oeffnung lässt das Chlor entweichen, durch die zweite führt eine Röhre bis auf den Boden der Glocke. Diesen Boden bildet eine auf Eisengaze ruhende Membrane, welche vollkommen dicht schliessen muss. Von der dritten Oeffnung und Klemme geht ein Draht zu einem Elektromagneten und Quecksilberkontakte für den folgenden Zweck; ein Seitenarm der zweiten Röhre führt zu einem gleichfalls in das Bad tauchenden Gefäss mit Schwimmer. Sollte die Membrane der Glockenzelle reissen, was zwar nicht wahrscheinlich ist, da der Wasserstoff darüber, nicht darunter auftritt, so würde die Flüssigkeit aus dem Bade eindringen, in dem Seitengefässe also sinken und so den Strom unterbrechen.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 14987 (1894).
[2]) Engl. Pat. Nr. 19953 (1892); U.S.A.P. Nr. 501628.
[3]) Engl. Pat. Nr. 5525 (1893).
[4]) Andreoli, El. Review 32, p. 488 u. 521.
[5]) Engl. Pat. Nr. 2296 u. 2297.
[6]) Cf. Industries 14, p. 354 u. 399, Gutachten über das Verfahren.
[7]) U.S.A.P. Nr. 450103 u. 450104.

Die Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall[1] arbeiten nach Spilker und Löwe[2]; sie benutzen treppenartig angeordnete Zellen, in denen alle Kathoden- und alle Anodenräume in Verbindung stehen. Erstere füllt man mit Carbonatlösung, letztere mit Chlorid; in die oberste Kathodenabteilung leitet man fortwährend Kohlendioxyd; es treten krystallisierbare Sodalauge und Chlor aus.

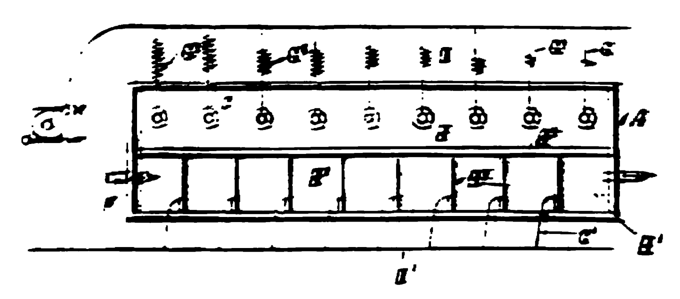


Fig. 197. Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien nach Craney, von oben gesehen.

Ueber die Diaphragmen wurde schon gesprochen (s. o.); mit denselben wurde ein Apparat konstruiert, der eine Art Filterpresse darstellt mit gelochten Blechen, Membranen und oben offenen Anodenzellen[3].

Craney giebt ein Verfahren an, bei welchem die den einzelnen hintereinander geschalteten elektrolytischen Zersetzungszellen zuströmenden Elektrolytmengen in der Weise geregelt werden, dass dem Salz-

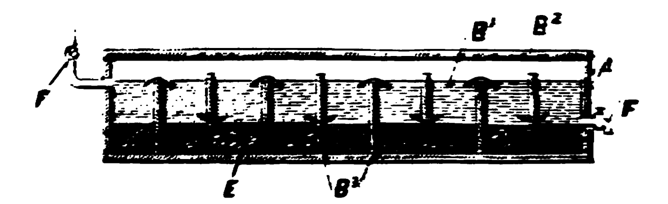


Fig. 198. Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien nach Craney; Vertikallängsschnitt durch die Kathodenräume.

gehalte des die einzelnen Zellen ununterbrochen durchfliessenden Elektrolyten entsprechende Widerstände in die Stromzuleitung für die einzelnen Zellen eingeschaltet werden. Ein zu diesem Zwecke vorgeschlagener Apparat ist in Fig. 197 in Ansicht von oben, in Fig. 198 im Vertikallängsschnitt durch die Kathodenräume, in Fig. 199 im Vertikalquerschnitt dargestellt; Fig. 200 giebt die Ansicht eines Widerstandes[4].

---

[1] D.R.P. Nr. 47592, 55172, 64671.
[2] S. z. B. O. Knöfler u. Gebauer, D.R.P. Nr. 80617.
[3] D.R.P. Nr. 73637 (1892).
[4] Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1, p. 105.

Das vollkommen geschlossene mit Deckel B^2 versehene Gefäss A ist durch eine Scheidewand B^4 in den Anodenraum B und die Kathodenräume B^1 geteilt, von welchen jeder mit geeigneten Elektroden versehen ist, die durch Leitungsdrähte CC′ nebeneinander in die Hauptleitung DD′ der Dynamomaschine geschaltet sind und durch einen porösen Körper E (Sand, Kies, Asbest etc.), der sich am Boden des Behälters A befindet, in elektrolytischem Sinne miteinander in Verbindung stehen.

Die Anode kann irgend eine passende Konstruktion haben; vorteilhaft wird sie in der in der Zeichnung dargestellten Weise aus-

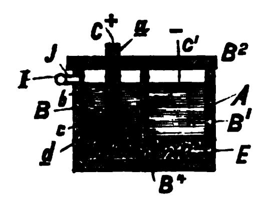


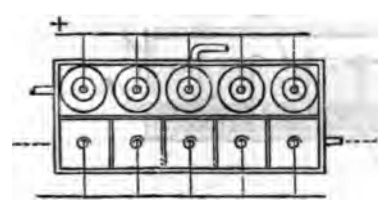
Fig. 199.
Craneys Apparat; Vertikalquerschnitt.



Fig. 200.
Widerstand zu Craneys Apparat.

geführt, wobei a ein röhrenförmiger und einen Kohlenkörper enthaltender Träger ist, mit welchem der Poldraht des Stromkreises verbunden ist, während das untere Ende der Röhre in einen Napf c hineinragt, der ebenfalls mit Kohle d gefüllt ist, deren Oberfläche mit der Flüssigkeit in der Zelle in Berührung steht. Diese Anwendung locker geschichteter Massen von Kohle bezw. Sand etc. statt aus einem Stücke bestehender Anoden und Diaphragmen ist für Craneys Apparate charakteristisch.

Die Kathodenräume B^1 mit den Kathoden B^3 sind nebeneinander geschaltet, vorteilhaft so, dass die Kathoden gleichzeitig als Zwischen-



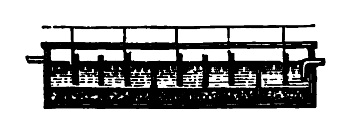


Fig. 201. Fig. 202.
Craneys verbesserter Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien.

wände der einzelnen Zellen dienen und die Lösung abwechselnd über und unter der Scheidewand hinweg von einer Zelle zur anderen fliesst. Die Lösung wird mittelst eines durch Ventil regelbaren Zuleitungsrohres F eingeleitet und nach der Zerlegung durch das absperrbare Ausflussrohr F^1 abgeführt, so dass ein beständiger Flüssigkeitsstrom in allen Zellen von einem Ende zum anderen erreicht wird.

In die einzelnen Zweigleitungen C werden nun die stufenweise stärker werdenden Widerstände G, G^1, G^2, G^3 etc. eingeschaltet, welche so bemessen sind, dass sie die bezüglichen, durch die Zellen unter gewöhnlichen Verhältnissen hervorgerufenen Widerstände ungefähr ausgleichen. Es wird demnach der grösste Widerstand an der ersten Zelle der Reihe angebracht, während die letzte Zelle den kleinsten Widerstand erhält.

Das mit dem Behälter durch das Zweigrohr J verbundene Rohr I (Fig. 199) dient als Auslass für das in dem Anodenraume sich entwickelnde Chlorgas.

In der Wahl des Widerstandes ist man nicht beschränkt; vorteilhaft verwendet man solche mit beweglichen Kontakten, um sie für

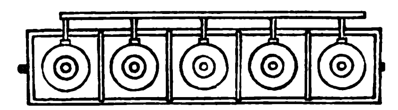
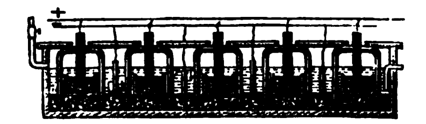


Fig. 203.
Craneys verbesserter Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien.

jeden Widerstand einstellen zu können. Ein geeigneter, einfacher Widerstand ist in Fig. 200 dargestellt; derselbe besteht aus einer Anzahl zusammengeklemmter Kohleplatten H, deren Anzahl leicht geändert



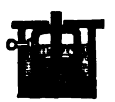
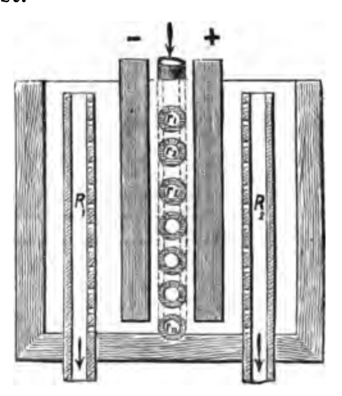


Fig. 204. Fig. 205.
Craneys verbesserter Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien.

werden kann und durch Veränderung der mittelst der Klemmschrauben ausgeführten Druckkraft eine Einstellung innerhalb geeigneter Grenzen zulässt.



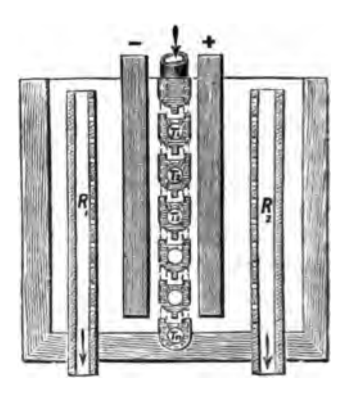


Fig. 206. Fig. 207.
Elektrolysierapparate der Höchster Farbwerke.

Neuerdings hat **Craney** den Apparat dahin abgeändert, dass keine der früher vorgesehenen Scheidewände für die einzelnen Zellen ganz bis auf den Boden reicht, wie die beiden Fig. 201 und 202 zeigen; ferner dienen die Kathoden als Wände zur Regelung des Flüssigkeitslaufes (Fig. 203, 204, 205). Ein Vergleich dieser mit den obigen Figuren zeigt die Vereinfachungen der neuen Konstruktion [1]).

---

[1]) D.R.P. Nr. 78539 u. 75917; s. auch Craney, Engl. Pat. Nr. 6426 von 1894.

Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning in 5chst a. M. haben sich folgendes Verfahren zur Elektrolyse von 1ssigkeiten patentieren lassen [1]). Sie führen die zu elektrolysierende ıssigkeit zwischen den Elektroden zu und zwar so, dass sich diebe in einer Ebene, welche mindestens so gross ist wie die Elektrodenche, nach rechts und links in zwei divergierende Ströme verteilt und den äusseren Enden der Elektroden abgeführt wird. Die Flüssigit kann durch ein Rohrsystem jeder Elektrode besonders zugeführt rden und zwar so, dass die Teilung in die zwei Ströme erst beim ıstritt aus dem gemeinsamen Rohre in den Raum zwischen den ektroden erfolgt, oder gleich von Anfang an durch zwei verschiedene hrsysteme. Die letztere Einrichtung wird vorzuziehen sein, falls die geleiteten Flüssigkeiten ohne vorherige Abscheidung der Trennungsodukte nochmals in die Elektrodenkammer eingeführt werden sollen. beiden Fällen entstehen in gleicher Weise zwei getrennte Flüssigkeitsöme, welche sich voneinander fort auf die Elektroden zu bewegen.

Fig. 206 zeigt z. B. eine solche Einrichtung. Bei derselben fliesst die üssigkeit aus einem hochstehenden Reservoir vermittelst zwischen n Elektroden senkrecht übereinander angeordneter Röhrchen r_1 bis r_n, lche auf ihrer ganzen Länge oben t nach rechts und links gerichteten ffnungen versehen sind, in die Zerzungszelle. Die Abführung der Flüssigit erfolgt vermittelst zweier, an den sseren Seiten der Elektroden senkrecht geordneter Rohre R^1 und R^2, welche f ihrer ganzen Länge mit kleinen chern versehen sind. Die abfliessenn Flüssigkeiten laufen in zwei Revoire, aus welchen dieselben in das chstehende Reservoir geschafft werden, d wobei dieselben in den unteren Revoiren auf ihre ursprüngliche Konntration gebracht werden.

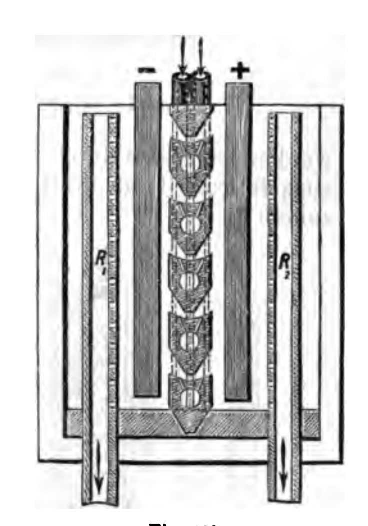


Fig. 208.
Elektrolysierapparat der Höchster Farbwerke.

Die Fig. 207 zeigt eine Einrichıg, bei welcher die gesättigte Flüssigit vermittelst ausgehöhlter Tröge T_1 ı T_n, welche auf ihrer ganzen Länge t kleinen Löchern versehen sind, zuführt wird. Dabei kann die Zuführung r gesättigten Flüssigkeit auch perioıch erfolgen.

Fig. 208 zeigt die Abänderung, bei welcher die Flüssigkeit von rnherein in zwei getrennten Rohrsystemen zugeleitet wird.

Die übereinander angeordneten Röhrchen etc., aus denen die Flüssigit divergierend in den Zersetzungsraum eintritt, werden zwecks heidung der Kathoden- von der Anodenkammer passend, möglichst ht an einander angeordnet, soweit dies ohne erhebliche Erhöhung s Widerstandes geschehen kann; auch eine Ausfüllung der Zwischen-

[1]) D.R.P. Nr. 73 651 vom 2. Mai 1893; cf. Hulin, D.R.P. Nr. 81 893.

räume zwischen den Röhrchen durch osmotische Schichten etc. ist unter Umständen zweckmässig.

Für die technische Ausführung empfiehlt es sich, die zu elektrolysierende Flüssigkeit ein System von übereinander stufenweise angeordneten Zersetzungskammern passieren zu lassen.

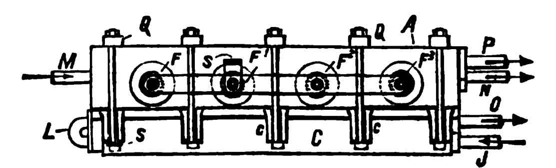


Fig. 209. Apparat von Hargreaves und Bird.

Hargreaves und Bird[1]) zersetzen Alkalihaloidsalzlösungen in einem durch Diaphragma in zwei Zellen getrennten Behälter. Der Elektrolyt

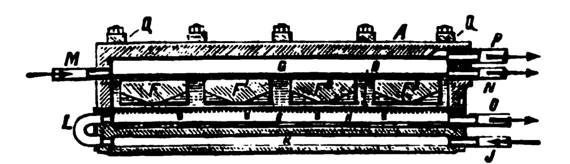


Fig. 210. Apparat von Hargreaves und Bird.

befindet sich thatsächlich nur im Anodenraume. An das Diaphragma, welches die Seitenwandungen und den Boden dieses Raumes bildet,

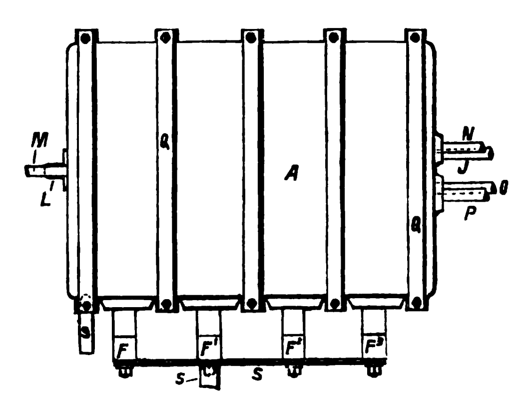


Fig. 211. Apparat von Hargreaves und Bird.

legt sich die aus Drahtgewebe bestehende Kathode unmittelbar an. Die das Diaphragma durchdringenden Teile des Elektrolyten und die an der Kathode abgeschiedenen Hydrate werden entweder nur durch Wasserdampf oder zerstäubtes Wasser abgespült, oder können auch gleichzeitig durch feuchtes Kohlendioxyd karbonisiert werden.

[1]) D.R.P. Nr. 76047 vom 29. Sept. 1893.

Die Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst a. M. haben sich folgendes Verfahren zur Elektrolyse von Flüssigkeiten patentieren lassen [1]). Sie führen die zu elektrolysierende Flüssigkeit zwischen den Elektroden zu und zwar so, dass sich dieselbe in einer Ebene, welche mindestens so gross ist wie die Elektrodenfläche, nach rechts und links in zwei divergierende Ströme verteilt und an den äusseren Enden der Elektroden abgeführt wird. Die Flüssigkeit kann durch ein Rohrsystem jeder Elektrode besonders zugeführt werden und zwar so, dass die Teilung in die zwei Ströme erst beim Austritt aus dem gemeinsamen Rohre in den Raum zwischen den Elektroden erfolgt, oder gleich von Anfang an durch zwei verschiedene Rohrsysteme. Die letztere Einrichtung wird vorzuziehen sein, falls die abgeleiteten Flüssigkeiten ohne vorherige Abscheidung der Trennungsprodukte nochmals in die Elektrodenkammer eingeführt werden sollen. In beiden Fällen entstehen in gleicher Weise zwei getrennte Flüssigkeitsströme, welche sich voneinander fort auf die Elektroden zu bewegen.

Fig. 206 zeigt z. B. eine solche Einrichtung. Bei derselben fliesst die Flüssigkeit aus einem hochstehenden Reservoir vermittelst zwischen den Elektroden senkrecht übereinander angeordneter Röhrchen r_1 bis r_n, welche auf ihrer ganzen Länge oben mit nach rechts und links gerichteten Oeffnungen versehen sind, in die Zersetzungszelle. Die Abführung der Flüssigkeit erfolgt vermittelst zweier, an den äusseren Seiten der Elektroden senkrecht angeordneter Rohre R^1 und R^2, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind. Die abfliessenden Flüssigkeiten laufen in zwei Reservoire, aus welchen dieselben in das hochstehende Reservoir geschafft werden, und wobei dieselben in den unteren Reservoiren auf ihre ursprüngliche Konzentration gebracht werden.

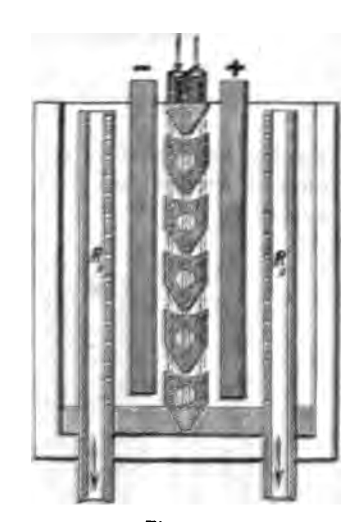


Fig. 206.
Elektrolysierapparat der Höchster Farbwerke.

Die Fig. 207 zeigt eine Einrichtung, bei welcher die gesättigte Flüssigkeit vermittelst ausgehöhlter Tröge T_1 bis T_n, welche auf ihrer ganzen Länge mit kleinen Löchern versehen sind, zugeführt wird. Dabei kann die Zuführung der gesättigten Flüssigkeit auch periodisch erfolgen.

Fig. 208 zeigt die Abänderung, bei welcher die Flüssigkeit von vornherein in zwei getrennten Rohrsystemen zugeleitet wird.

Die übereinander angeordneten Röhrchen etc., aus denen die Flüssigkeit divergierend in den Zersetzungsraum eintritt, werden zwecks Scheidung der Kathoden- von der Anodenkammer passend, möglichst dicht an einander angeordnet, soweit dies ohne erhebliche Erhöhung des Widerstandes geschehen kann; auch eine Ausfüllung der Zwischen-

---

[1]) D.R.P. Nr. 73651 vom 2. Mai 1893; cf. Hulin, D.R.P. Nr. 81893.

Fig. 213 und 214 [1]) zeigen in leicht verständlicher Weise die Anordnung des Apparates.

Von grossem Interesse sind die Verfahren von Sinding-Larsen, die in den folgenden Apparaten zur Ausführung gelangen (Fig. 215 und 216 [2]). Der ringförmige Behälter C^2 bildet den eigentlichen



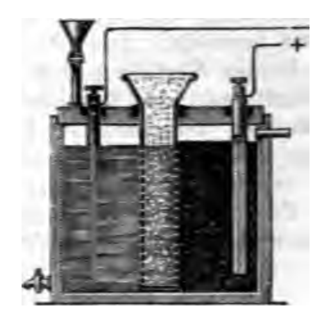


Fig. 213. Apparat von Roberts. Fig. 214.

Elektrolysenraum, an dessen Boden Quecksilber C als Kathode durch das Schaufelrad J in kreisender Bewegung gehalten wird, so dass es auch unter den nicht ganz bis auf den Boden reichenden Wänden E E der als Anodenraum dienenden Nische C^3 und somit unter

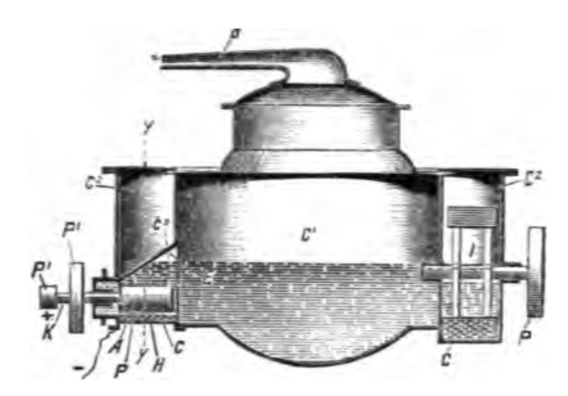


Fig. 215. Sinding-Larsens Elektrolysierapparat.

der Anode A hindurchfliesst. Dieselbe ist drehbar angeordnet, um ein Anhaften von Chlor u. dergl. möglichst auszuschliessen. Um den Kontakt des Quecksilbers mit der Leitung zu vermitteln, ist unter der Anode in den Boden des sonst aus nicht leitendem Materiale konstruierten Gefässes eine Metallplatte H eingelassen. Der Innenraum C^1 und die Nische C^3 sind mit Salzlösung, der ringförmige Raum C^2 mit Wasser gefüllt. Damit nun bei der drehenden Bewegung der Anode

---

[1]) Aus Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1. p. 303.

[2]) U.S.A.P. Nr. 525 555 vom 4. Sept. 1894; Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1. p. 430.

keine Salzlösung unter den Wänden EE hindurch in den Raum C^1 übertreten kann, sind die unteren Ränder dieser Wände mit einem Metalle p belegt, an welchem Quecksilber anhaftet.

Das Rad J und die Anode erhalten während der Elektrolyse durch die Riemenscheiben P und P^1 ihren Antrieb; auf der Welle K ist auch eine kleinere Scheibe p^1 befestigt, auf welcher eine mit der Stromleitung verbundene Bürste schleift und so Verbindung mit der Anode herstellt. Das Chlor entweicht durch Rohr a.

Dieses Verfahren hat seit 1891, wo zuerst die Anwendung des Quecksilbers als Kathode für die Alkalidarstellung vorgeschlagen wurde, zu verschiedenen Konstruktionen von Apparaten geführt, von denen hier noch die neuesten, nach dem Systeme von Sinding-Larsen kurz wiedergegeben werden mögen [1]).

Ein oberflächlich amalgamierter Blechcylinder wird von einer mit Riemenscheibe versehenen Welle getragen, indem derselbe mittelst einer

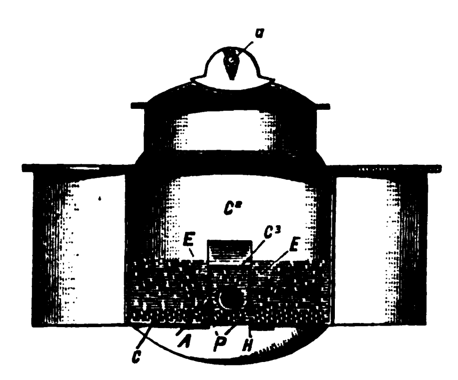


Fig. 216. Sinding-Larsens Elektrolysierapparat.

Scheibe und einem als Flansch ausgebildeten Stabe mit der Welle verbunden ist. Die Welle ist in der Hinterwand eines mit Fuss versehenen Gehäuses gelagert, welches aus beliebigem Materiale gebaut sein kann und als Behälter für die Reaktionsflüssigkeit, z. B. Wasser, dient.

Die Vorderwand des Gehäuses trägt ein als Behälter für die betreffende Salzlösung, beispielsweise Kochsalz, dienendes Gefäss, welches aus isolierendem Materiale hergestellt ist und aus einem cylindrischen, in den rotierenden Blechcylinder hineinragenden, denselben ungefähr ausfüllenden Teil und einem Aufsatze besteht, welcher mit Einfüllöffnung und Gasablassöffnung, sowie mit Salzbehälter versehen ist.

An der unteren Seite dieses inneren Gefässes befindet sich eine Oeffnung, die von einem nach unten gerichteten Rande umgeben ist und über welche die Anoden gelagert sind. Das äussere Gefäss oder Gehäuse hat einen etwas erhöhten Boden, wodurch ein Becken für das Quecksilber gebildet wird, in welches der erwähnte, nach unten gerichtete Rand hineinreicht und durch welches der Blechcylinder in geringem Abstande oberhalb des Bodens hindurchgeht. Die Kathode

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1, p. 483.

[illegible]

[illegible] Das Bad besteht aus drei, nach [illegible] Oeffnungen in den Zwischenwänden verbundenen Zellen. Der Boden ist mit Quecksilber [illegible] dadurch also die Zellen hydraulisch abgeschlossen werden. Durch [illegible] horizontal liegenden Kohleanoden tritt der Strom in die äusseren Zellen, durch die Chlornatriumlösung zum Quecksilber und durch dieses in die innere Zelle, in der die Alkalilauge sich befindet, durch welche er zu der ebenfalls horizontal angeordneten Eisenkathode geht. Die Salzlösung cirkuliert kontinuierlich durch die äusseren Abteilungen, wo sie elektrolysiert wird, und kehrt dann zu Saturatoren zurück, wo sie wieder mit Salz beschickt wird[1].

Das sich bildende Amalgam wird zwecks Zerlegung in seine Be-

[1] Electricity 1894, p. 28[illegible]. Engl. Pat. Nr. 16046.

standteile nach einer zweiten Abteilung gebracht, aus welcher das regenerierte Quecksilber wieder zurück nach der ersten Abteilung gelangt.

Diese Cirkulation des Amalgams bezw. Quecksilbers zwischen den einzelnen Zellabteilungen wird dadurch erreicht, dass man die elektrolytische Zelle Kippbewegungen machen lässt. Zu diesem Zwecke ruht z. B. (Fig. 217) [1]) das hintere Zellenende auf einstellbaren Gelenkspitzen oder Schneiden B, das vordere Ende dagegen auf Excentern F; durch die Rotation dieser letzteren wird die Zelle abwechselnd gehoben und gesenkt und das Amalgam bezw. Quecksilber von der einen Abteilung nach der anderen unter der diese trennenden Scheidewand hinwegbewegt. Bei einer Quecksilberhöhe von 3 mm auf dem Boden der Gefässe soll das auf den Excentern lagernde Apparatende um 3 mm

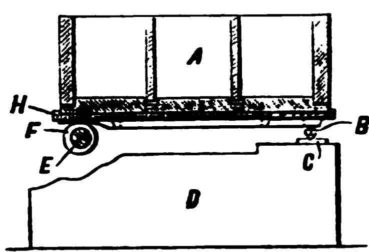


Fig. 217.
Castners Elektrolysierapparat

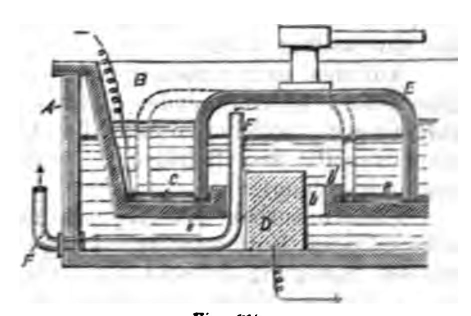


Fig. 218.
Kellners Elektrolysierapparat; senkrechter Schnitt durch eine Zelle

über und 3 mm unter die wagerechte Lage geschaukelt werden. Es findet eine derartige Regelung der Geschwindigkeit der umlaufenden Excenter statt, dass Zeit verbleibt, während deren das Amalgam bezw. Quecksilber in das Niveau gelangen kann.

Ueber die Resultate, welche er mit diesem Verfahren erzielt, berichtet Castner [2]): Die Versuchsanlage liefert aus 30 Zellen täglich 540 kg reines Aetznatron und 450 kg Chlor bei einem Kraftaufwande von 110 indizierten PS. Jede Zelle (1[illegible] × [illegible] × 150 mm) zerlegt bei einer Stromspannung von 4 Volt und einer Stromstärke von [illegible] Amp. täglich 25,5 kg Salz und liefert in derselben Zeit ca. 1[illegible] kg reines Aetznatron und 15 kg Chlor.

Die Rechnung ergiebt nun, es wird

Salz zerlegt per Amp.-Stunde	1.[illegible]2 g
„ „ „ Watt- .	[illegible] „
„ „ „ ind. PS- .	[illegible] „
Aetznatron erzeugt per ind. PS-Stunde	[illegible] „
Chlor „ „ „ „	[illegible] „
Salz zerlegt per 24 ind. PS-Stunden	7.1 kg
Aetznatron erzeugt per 24 ind. PS-Stunden	[illegible] „
Chlor „ „ 24 „ „ „	4.4 „

---

[1]) D.R.P. Nr. [illegible].

[2]) Engineering and mining Journ. [illegible], p. [illegible].

Es wird also ein Nutzeffekt von 88 bis 90% erzielt. Hypochloride werden nicht gebildet; die Anoden nutzen sich wenig ab. Die aus den Kathodenräumen kommende Lauge enthält 20% Aetznatron und liefert beim Eindampfen ein Natron von 99,5%. Das Chlor besitzt eine Reinheit von 95 bis 97%.

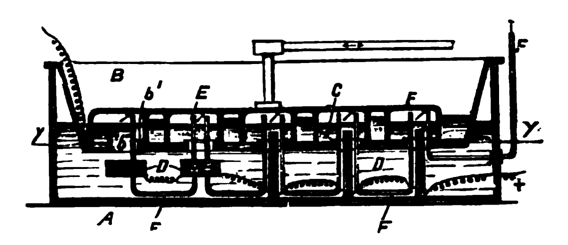


Fig. 219.
Kellners Elektrolysierapparat; Längsschnitt.

Ein Apparat zur Elektrolyse mit **ruhender Quecksilberkathode** ist **Kellner**[1]) patentiert worden.

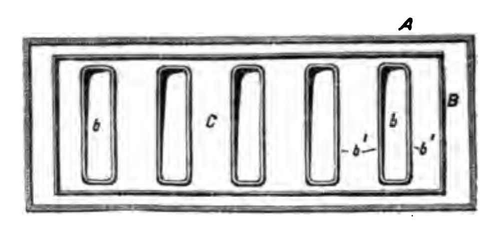
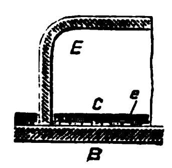


Fig. 220.
Kellners Elektrolysierapparat; Horizontalschnitt.

Durch einen Glockenschieber werden die Quecksilberschichten abwechselnd in den Elektrolysenraum und den Amalgamzersetzungsraum



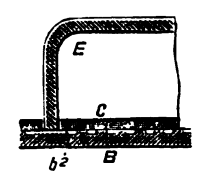


Fig. 221. Fig. 222.
Kellners Elektrolysierapparat; Schnitte durch die Glocke.

gebracht, ohne dass sie sich von der Stelle bewegen. Von vorstehenden Figuren[2]) zeigt die erste (Fig. 218) einen senkrechten Schnitt durch eine Zelle des Apparates; die zweite (Fig. 219) ist ein Längsschnitt durch den gesamten Apparat; Fig. 220 ist ein Horizontalschnitt nach der Linie y—y in der vorigen Figur, und die Abbildungen 221

[1]) D.R.P. Nr. 80212 vom 23. Okt. 1894.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, p. 35.

und 222 sind Schnitte durch die Glocke bei zwei verschiedenen Ausführungsformen.

Der Apparat besteht aus dem Behälter A zur Aufnahme des Elektrolyts und aus einem in diesen Behälter eingesetzten oder eingehängten Trog B, welcher im Boden Oeffnungen b besitzt, die von überhöhten Rändern b′ umgeben sind, wodurch die den Boden des Troges bedeckende, als Kathode fungierende Quecksilberschicht C am Ausfliessen durch die Oeffnungen b verhindert wird. Im Elektrolysenraum des Behälters A sind die Anoden D horizontal oder vertikal angeordnet, welche im letzteren Falle auch durch die Oeffnungen b in den Trog B hineinreichen können. Jede der Trogöffnungen ist durch eine Glocke E aus Glas, Steinzeug, Porzellan, Ebonit oder dergleichen nicht leitendem Materiale überdeckt, welche mit ihrem freien Rande ins Quecksilber taucht und eine grössere Breite als die Oeffnung b hat, so dass sie um ein gewisses Mass über diese Oeffnung hin und her bewegt werden kann, wobei der nach aufwärts vorstehende Rand b′ diese Bewegung begrenzt. Die Glocke umschliesst so den mit Behälter A kommunizierenden Zersetzungsraum und bildet eine den Strom nicht leitende Scheidewand zwischen diesem und dem Bildungsraume des Troges B, der oberhalb der den Verschluss bildenden Quecksilberkathode C mit Wasser, Säure oder einem anderen Körper, an welchen das Kathion gebunden werden soll, gefüllt wird.

Im Rande der Glocke (Fig. 221) oder im Boden des Troges (Fig. 222) sind Schlitze oder Ausschnitte e bezw. b^2 angebracht, damit bei der Verschiebung der Glocke durch den auf dem Boden des Troges B gleitenden Rand das Quecksilber nicht verdrängt wird.

Ein Gasableitungsrohr F führt aus dem Zersetzungsraume nach ausserhalb des Behälters A; die Anode D und die Quecksilberkathode C stehen mit den Poldrähten der Elektricitätsquelle in Verbindung.

Bei grösseren Apparaten werden sämtliche Glocken vorteilhaft zu einem mit Zwischenwänden versehenen, im Troge B hin und her schiebbaren Deckel vereinigt, wobei die Räume zwischen je zwei Glocken durch seitliche Oeffnungen mit dem Troge kommunizieren. Die Gasableitungsrohre F werden dann so angeordnet, dass das gebildete Gas durch die Glocken der Reihe nach hindurchgeführt und aus der letzten Glocke abgeleitet wird.

Der Apparat funktioniert in folgender Weise: Der den Behälter A und die Zersetzungsräume füllende Elektrolyt, z. B. Kochsalzlösung, wird durch die unter den Glocken E vor sich gehende Elektrolyse zerlegt, das entwickelte Chlorgas wird durch Rohr F abgeleitet, während das Natrium mit dem innerhalb der Glocken E auf einer Seite der Anoden befindlichen Quecksilber sich amalgamiert.

Werden nun die Glocken nach links in die punktiert gezeichnete Stellung verschoben, so gelangt dadurch die ruhende Quecksilberkathode mit dem Amalgame in den Bildungsraum des Troges, welcher z. B. mit Wasser gefüllt ist; das Amalgam wird zerlegt und Natriumhydroxyd gebildet. Gleichzeitig gelangt durch die Verschiebung der Glocken der vorher ausserhalb ihrer linksseitigen Scheidewände, also im Bildungsraume befindliche Teil der Quecksilberkathode in den Zersetzungsraum und bewirkt die Amalgamation des in letzterem beständig abgespaltenen Natriums.

Werden die Kontakte wieder nach rechts zurückgeschoben, so gelangt das nunmehr von den Anoden befreite Quecksilber mit Amalgam zur Auflösung in den Zersetzungsraum des Troges und dann in den [illegible] des Wassers; andererseits das rechts von den Anoden befindliche Quecksilber, dessen Amalgam inzwischen zersetzt wurde, [illegible] wieder in den Zersetzungsraum zu neuer Amalgambildung.

[illegible] will die Legierungen von Alkalimetall mit Schwermetall mittels Wasserdampf zerlegen[1]; um das gefährliche zu beseitigen, wird eine direkte Berührung des Dampfes mit Amalgam dadurch verhindert, dass an der innerhalb eines mit Wasserstoffgas gefüllten (Fig. 223) und heizbaren Behälters A befindlichen geschmolzenen Legierung K durch Oxydation des Alkalimetalles durch Dampf zunächst eine Oxydhydratschicht L gebildet wird und darauf die weitere Oxydation des Alkalimetalles lediglich auf Kosten des Sauerstoffs des darüber befindlichen, mehr oder weniger wasserfreien Aetzalkalis erfolgt, während dieses gleichzeitig den sich aus der darüber befindlichen Wasserschale D ausbreitenden und durch den entweichenden Wasserstoff verdünnten Wasserdampf absorbiert. Durch Einbringen einer bestimmten Wassermenge in die Schale D, deren Temperatur durch Einlassen eines Kühl- oder eines Heizmittels in den Doppelboden d geregelt werden kann und durch stetige Zurückführung des mit dem Wasserstoffe durch das Rohr F entweichenden und durch ein Kühlsystem G kondensierten Wasserdampfes in die Wasserschale hat man es in der Hand, Alkali in gewünschter Stärke zu erhalten. Manometer, Sicherheitsventil und Thermometer dienen der Druck- bezw. Temperaturregelung im Behälter.

Fig. 223. [illegible] Apparat zur Zerlegung von Alkalilegierungen mittels Wasserdampf.

---

[1] D.R.P. Nr. [illegible]; Elektrochem. Zeitschr. 2, p. 28.

Kellner[1]) will gleichzeitig Chlor, Natriumhydroxyd und Ammoniak gewinnen; zu dem Zwecke lässt er das durch Elektrolyse von Kochsalzlösung unter Benutzung einer Quecksilberkathode erhaltene Natriumamalgam in dünner Schicht über einen schrägen, gewellten Boden unter einer zweckmässig erhitzten Natriumnitratlösung herabfliessen, so dass durch die reduzierende Einwirkung des bei der Zersetzung des Amalgams auftretenden Wasserstoffs auf das Nitrat Natriumhydroxyd und Ammoniak als Endprodukte erhalten werden. Behufs Gewinnung elektrischer Kraft kann in geringer Entfernung von und parallel zu dem gewellten Boden ein Metallgitter aufgehängt werden, welches als Elektrode eines Elementes dient, dessen andere Elektrode von der rieselnden Amalgamschicht gebildet wird.

Die Schwierigkeiten, welche die Beschaffung geeigneter Diaphragmen machen, haben zu Versuchen geführt, die Elektrolyse von Alkali-

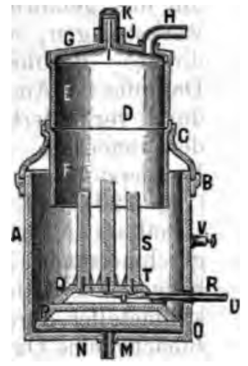


Fig. 224.

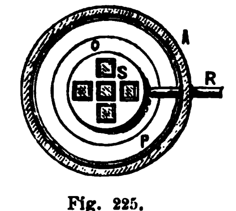


Fig. 225.

Apparat zur Zerlegung von Chloralkalien ohne Diaphragma.

chloriden ganz ohne Diaphragma vorzunehmen. Ueber einen solchen Versuch wurde bereits oben berichtet. Die Union Chemical Company hat nun ebenfalls einen solchen diaphragmenlosen Apparat zur Gewinnung von Chlor und Soda aufgestellt, von welchem Fig. 224 einen Vertikal-, Fig. 225 einen Horizontalquerschnitt veranschaulicht[2]).

Der eiserne Flüssigkeitsbehälter A ist an seinem oberen Rande mit einer Muffe B versehen, in welche die Stützen C eingreifen; letztere halten eine Thonglocke D, welche auch aus zwei zusammengefügten Stücken E und F bestehen kann. Eine Haube G schliesst die Glocke oben ab; in dieselbe wird durch die mit Muffe J und glockenförmigem Deckel K versehene Oeffnung I die Salzlauge eingegossen, während eine zweite Oeffnung H das Chlor abzuführen bestimmt ist. In dem Boden von A befindet sich das Abflussrohr M; dann ist eine Drahtnetzschicht N und auf diese eine Stahlplatte O eingelegt. Auf letzterer

[1]) D.R.P. Nr. 80300.

[2]) H. Lake, Engl. Pat. Nr. 23436 vom Jahre 1893; Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1, p. 21.

liegen die mit konischen Flanschen versehenen Thonplatten P und Q, von denen die letztere eine Anzahl vertikal stehender kräftiger Kohlestäbe S trägt. Durch in Q angebrachte Oeffnungen sind paraffinierte Kohlestifte T hindurchgeführt, welche die Stäbe S halten und auch Verbindung mit dem Stromzuleitungskabel U herstellen sollen. Der Raum unter Q, sowie das den Leiter U umhüllende Rohr R sind mit Isoliermasse, z. B. einer Mischung aus Paraffin und Guttapercha, gefüllt. Die Stäbe S bilden die Anode, das Gefäss A die Kathode dieser Zersetzungszelle. Zur Stromableitung kann durch die an A angebrachte Schraubenklemme V Verbindung mit der Stromquelle hergestellt werden.

Zum Gebrauche wird A bis über den unteren Rand der Glocke D mit Salzlösung gefüllt. Nach Einschaltung des Gefässes in den Stromkreis wird das Rohr H mit einer Saugpumpe verbunden, um das an den Anoden S sich bildende Chlor gasförmig aus dem Apparate zu entfernen; das an den Innenwandungen von A sich bildende Natronhydrat soll nach unten sinken und nach Filtration durch das Drahtnetz N aus dem Rohre M abfliessen.

Um die Verbindungsvorrichtung zwischen Anoden und Leitungsdrähten zu schützen, wird schliesslich noch empfohlen, auch die unteren Enden der ersteren zu paraffinieren und auf der Platte Q mit Paraffin oder anderem Isoliermateriale zu umgiessen.

Ueber die Kosten der Fabrikation von Alkali und Chlor auf elektrolytischem Wege äussern sich Cross und Bevan[1]), dass sich diejenigen der Einrichtung auch nicht annähernd genau angeben lassen, da die örtlichen Verhältnisse von grösstem Einflusse sind. Es dürfe jedoch als feststehend angenommen werden, dass eine Anlage zur elektrolytischen Zerlegung des Chlornatriums nicht wesentlich teurer zu stehen kommt, als jede andere Einrichtung, mittelst deren die gleiche Menge Kochsalz in der gleichen Zeit auf Chlor und Natronhydrat verarbeitet werden kann. Auch sei die Frage nach dem Preise der Apparatur von untergeordneter Wichtigkeit gegenüber derjenigen nach den Ausgaben, welche der laufende Betrieb verursacht. Die letzteren werden in folgender Weise berechnet.

Um 18 t Chlornatrium innerhalb 24 Stunden zu zerlegen, ist eine Dampfmaschine von 2400 indizierten Pferdekräften vorzusehen, deren Erzeugung sich bei einem Preise von 12,50 Fr. per Tonne Steinkohlen und 10 % (pro Jahr) Amortisation der Kessel- und Maschinenanlage auf 1500 Fr. pro 24 Stunden stellt. Mit der Umwandlung der Dampfmaschinenarbeit in elektrische Energie ist immer ein Verlust von 17 % verknüpft, so dass die Leistung der Dynamomaschine nur 2000 elektrische Pferdestärken $= 2000 \times 746 = 1492000$ Volt-Amp. beträgt[2]). Zur Ueberwindung des Widerstandes an den Bädern sind 4,5 Volt aufzuwenden; die zur Zersetzungsarbeit disponibel bleibende Stromstärke ist demnach $\frac{1492000}{4,5} = 331555$ Amp. per Stunde oder 7957320 Amp. pro 24 Stunden.

---

[1]) Journ. of the Soc. Chem. Ind. 1892, p. 963; Zeitschr. f. angew. Ch. 1893, p. 392.

[2]) 1 elektrische Pferdestärke englisch = 746 V.-A.; 1 elektrische Pferdestärke deutsch = 735,5 V.-A.

Eine Stunden-Amp. liefert theoretisch 1,32 g Chlor und 1,49 g Natronhydrat. In der Praxis jedoch ist infolge von Stromverlusten u. dergl. nur ein Nutzeffekt von 80 % der Theorie erreichbar, so dass durch 1 Amp. nur 1,05 g Chlor und 1,19 g Natronhydrat abgeschieden werden. Dementsprechend erzeugen 7957320 Amp. einerseits 8355 kg Chlor, welche unter Berücksichtigung unvermeidlicher Chlorgasverluste in den Leitungen bezw. in den Kammern mindestens 20000 kg 35 %igen Chlorkalk repräsentieren, und andererseits 9400 kg Natronhydrat.

Die Gestehungskosten dieser Produkte ergeben sich aus folgender Zusammenstellung:

Motorenbetrieb	1500	Fr.
Erneuerung der Diaphragmen und Anoden	750	„
18 t Salz à 15 Fr.	270	„
12 t Kalk à 15 „	180	„
Kosten für das Verdampfen der Natronlauge	250	„
Verpackung	450	„
Direktion	125	„
Tägliche Interessen einer Anlage von 1250000 Fr.	250	„
Amortisation	250	„
Zusammen	4025	Fr.

wozu noch die nicht berücksichtigten Kosten des Lösens und Zurückgewinnens des Salzes, des Erwärmens der Bäder u. dergl. hinzuzufügen sind.

C. Häussermann rechnet folgendermassen[1]): Der Kalkulation liegt die Annahme zu Grunde, dass täglich 5000 kg Natronhydrat in ca. 96 %iger Ware neben der entsprechenden Menge Chlorkalk durch Elektrolyse wässeriger Salzlösung hergestellt werden sollen. Eine Verwertung des gleichzeitig abfallenden Wasserstoffgases ist nicht ins Auge gefasst, da zur Zeit Anhaltspunkte über die Kosten des Komprimierens fehlen.

Verarbeitet man statt Kochsalz Chlorkalium, so wird ein Strom von gleicher Stärke eine im Verhältnisse von 40 : 56 grössere Menge von Kalihydrat liefern, wodurch natürlich das Gesamtergebnis stark beeinflusst wird.

In der That wird auch — so viel bekannt geworden — zur Zeit im Grossbetriebe nur Chlorkalium elektrolysiert und dürfte die Zerlegung von Chlornatrium erst dann eine grössere praktische Bedeutung erhalten, wenn sich eine gewisse Ueberproduktion an Kalihydrat bemerkbar macht.

Bei dem Kostenanschlage ist noch davon ausgegangen, dass die Fabrik, für deren Grund und Boden ein bestimmter Preis nicht in Ansatz gebracht werden kann, sowohl für Bezug von Rohmaterialien als für den Versand der Fabrikate günstig liegt.

Die motorische Kraft soll mittelst Dampfmaschinen erzeugt werden; der Betrieb ist kontinuierlich gedacht und das Jahr zu 350 Arbeits-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2, p. 21.

tagen gerechnet, was durchaus zulässig ist, da der seit dem 1. April 1895 in Kraft getretene § 105d der Gewerbeordnung den Betrieb der Fabriken zur Herstellung von Aetzalkali unter bestimmten Voraussetzungen auch Sonntags gestattet.

1. Energiebedarf. 1 Amp. liefert bei 80 % Nutzeffekt in einer Stunde 1,19 g NaOH und 1,05 g Cl; in 24 Stunden somit 28,56 g NaOH und 25,5 g Cl. Demgemäss muss der Strom, welcher innerhalb 24 Stunden 1 kg NaOH erzeugen soll, eine Stärke von 35 Amp. besitzen.

Zur Ueberwindung des Widerstandes an den Bädern ist eine Spannung von 3,5 Volt erforderlich, so dass sich der dauernde Arbeitsaufwand auf $3{,}5 \times 35 = 122{,}5$ Volt-Amp. stellt.

Für die Herstellung von 5000 kg Natronhydrat sind somit $5000 \times 122{,}5 = 612{,}5$ Kilowatttage $= \frac{612500}{736} = 832$ elektrische Pferdestärken von je 24 Stunden notwendig. Gleichzeitig werden, wenn man die unbedeutende Chloratbildung vernachlässigt, $0{,}0252 \times 35 \times 5000 = 4410$ kg Chlor erhalten, welche unter Berücksichtigung der unvermeidlichen Verluste in Leitungen und Absorptionsapparaten ca. 12500 kg 35 %igen Chlorkalk liefern.

Rechnet man eine elektrische Pferdestärke = 1,1 Maschinenpferdestärke, so beziffert sich der zum Betriebe der Dynamomaschinen erforderliche Kraftbedarf zu 915 effektiven Pferdestärken. Dazu kommen noch ca. 85 Pferdestärken zum Betriebe von Motoren, Pumpen, Hebevorrichtungen, Centrifugen u. a., so dass sich der Kraftbedarf für die ganze Anlage bei 24stündigem Betriebe auf 1000 Pferdestärken stellt. (24 Pferdekraftstunden liefern 5 kg Natronhydrat.)

Geht man davon aus, dass neuere grosse Dampfmaschinen pro Pferdekraft und Stunde nicht mehr als 0,8 kg Steinkohlen verbrauchen, so sind für den 24stündigen Betrieb der Motoren $0{,}8 \times 24 \times 1000 = 19200$ kg Steinkohlen erforderlich, welche bei einem Preise von 1,2 Mark, pro 100 kg 230,4 Mark kosten.

Dazu kommen die Löhne für Heizer- und Maschinenpersonal, die auf Grund eines Jahresdurchschnittes zu ermittelnden Ausgaben für Reparaturen, Schmiermaterial etc., sowie der Betrag der Amortisation, deren Höhe u. a. von dem jeweiligen Bruchwerte der Einrichtung abhängt. Eine einigermassen zuverlässige Vorausberechnung dieser Posten im einzelnen ist nicht möglich; es wurde daher ein willkürlich bestimmter Betrag in Ansatz gebracht.

Bei derartigen Kalkulationen erscheint nämlich die Annahme zulässig, dass die Unkosten, welche durch die Umwandlung der chemischen Energie der Kohlen in elektrische verursacht werden, ungefähr ebenso gross sind, wie die Kosten der in der gleichen Zeit verfeuerten Kohle, wenn man von mittleren Kohlenpreisen ausgeht.

Lässt man auch im vorliegenden Falle diese rohe Berechnungsweise gelten, so würde für je 100 kg verfeuerter Kohle noch 1,2 Mark, somit für 19200 kg 230,4 Mark in Rechnung zu stellen sein. Dabei ist dann die Frage, ob die zum Betriebe der Pumpen etc. erforderlichen 85 Pferdestärken direkt oder indirekt abgenommen werden, ziemlich gleichgültig.

So würden sich dann die Gesamtkosten des 24stündigen Betriebes der 1000pferdigen Anlage auf 460,8 Mark belaufen.

Um welchen Betrag diese Zahl bei Wasserkraft zu reduzieren ist, muss dahingestellt bleiben.

2. Salzbedarf. 100 kg Natronhydrat erfordern theoretisch 146,2 kg und bei Annahme eines Verlustes von 10 % für in dem Aetznatron enthaltenes Kochsalz, Unlösliches u. s. w. 160 kg Steinsalz. Für 5000 kg Aetznatron sind demnach 8000 kg Steinsalz notwendig, welche à 1,50 Mark, pro 100 kg 120 Mark kosten. Steht gesättigte Sole zur Verfügung, so kann dieselbe eventuell direkt als Kathodenflüssigkeit dienen, wodurch, abgesehen von sonstigen Vorteilen, die Lösungskosten für das Steinsalz erspart werden.

3. Bedarf an Kohlen zum Eindampfen der Laugen und zum Schmelzen des Aetznatrons. Die Laugen kommen aus den Bädern mit einem Gehalte von 80 g NaOH im Liter; in 24 Stunden sind also ca. 63 cbm Laugen aufzuarbeiten.

Man dampft zunächst auf ca. 1,45 spez. Gew. ein, wobei das meiste Kochsalz auskrystallisiert, das genutscht oder geschleudert und ausgewaschen wird, worauf es wieder in die Bäder kommt, während die konzentrierte Lauge entwässert und geschmolzen wird.

Das Eindampfen auf das spez. Gew. 1,45 wird in Vacuumverdampfapparaten [1]) vorgenommen, in welchen mit 1 kg Kohle 20 kg Wasser aus dünnen Laugen verdampft werden [2]); da aus unseren Laugen ca. 50 cbm zu entfernen sind, so berechnen sich 2500 kg Kohlen = 30 Mark; die zur Erzeugung und Unterhaltung des Vacuums erforderlichen Kohlen sind in dem Energiebedarf eingeschlossen.

Zum völligen Eindampfen und Schmelzen der kaustischen Soda in offenen eisernen Töpfen ist pro Tonne Natron 1 t Kohlen, also für 5000 kg Natron 5000 kg = 60 Mark erforderlich.

4. An gebranntem Kalk gebraucht man für 100 kg Chlorkalk 60 kg; somit sind für 12500 kg Chlorkalk 7500 kg Aetzkalk notwendig, die sich auf 112,50 Mark berechnen.

5. Emballage. Der Preis der zum Verpacken von 1000 kg kaustischer Soda notwendigen eisernen Trommeln kann auf 12 Mark normiert werden, so dass für die Emballage der täglichen Produktion 60 Mark einzusetzen sind.

Die Fässer für 1000 kg Chlorkalk kosten 17 Mark; also für 12500 kg 212,50 Mark.

6. Arbeitslöhne. Die Arbeitslöhne für die Herstellung von 100 kg Aetznatron werden zu 0,90 Mark angenommen, so dass sich die Löhne für das Eindampfen, Schmelzen und Verpacken der Tagesproduktion auf 45 Mark belaufen.

In gleicher Weise sind für 100 kg Chlorkalk 62,50 Mark ausgeworfen, wobei für 100 kg 0,50 Mark angenommen ist.

Für Lösen des Salzes, Füllen und Abziehen der Bäder, den Betrieb der Montejus, sowie der Handlangerdienste für Transport inner-

---

[1]) Neumann und Esser, D.R.P. Nr. 75421.
[2]) Kaufmann, Zeitschr. d. Ver. deutscher Ingenieure 1892, p. 805.

halb der Fabrik etc. sind einschliesslich der Aufseher 25 Arbeiter zu durchschnittlich 3 Mark Tagelohn vorgesehen, was 75 Mark macht.

7. Reparatur. Die Kosten der Reparatur für den nicht dem Kraftbetriebe dienenden Teil der Anlage werden in Ermangelung von Anhaltspunkten einschliesslich der Löhne für die Handwerker, sowie auch der Ausgaben für den Ersatz der Anoden und Diaphragmen u. s. w. willkürlich zu 1 Mark per 100 kg Fabrikat angenommen, was bei 17500 kg die Summe von 175 Mark pro Tag ergiebt.

8. Amortisation. Die Immobilien der Gesamtanlage bestehen — wenn man Wohnhäuser ausser Betracht lässt — aus: Verwaltungsgebäude, Kessel- und Maschinenhaus mit Schornstein, Löseraum, Gebäude für die elektrolytischen Bäder, Konzentrations- und Schmelzhalle, Chlorkalkhaus mit Schuppen, Magazinen, Werkstätten, Arbeiterbadeanstalt, Brunnenschacht u. s. w. Unter der Voraussetzung, dass die Gebäude einen Flächenraum von 12000 qm bedecken, und dass das Ueberbauen von 1 qm durchschnittlich 30 Mark kostet, würde die Bausumme 360000 Mark betragen, wozu noch 40000 Mark für die übrigen Erfordernisse als Brunnenschacht, Schornstein, Umgrenzung und ähnliches treten.

Die 5%ige Amortisation von 400000 Mark beträgt pro Tag 57,15 Mark. Die (10%ige) Amortisation der Kraftanlage ist in den täglichen Betriebskosten dieser Anlage inbegriffen, so dass hier nur der für die Amortisation der übrigen Einrichtung erforderliche Betrag zu ermitteln bleibt.

Infolge des Mangels an Angaben über Konstruktion und Anordnung der einzelnen Teile der Einrichtung, besonders der elektrolytischen Bäder, lassen sich die Posten Anschaffung, Fundamentierung und Montage nicht berechnen. Man ist deshalb, um überhaupt zu einem Resultate zu gelangen, genötigt, hierfür eine Summe in Ansatz zu bringen, für welche die Apparate mit allem Zubehör sicher beschafft werden können; man hat die Rechnung auszudehnen auf elektrolytische Bäder mit Retortengraphitanoden, auf Vorrichtungen zum Lösen des Salzes, zum Eindampfen der Laugen, zur Herstellung des Chlorkalks, zum Betriebe der Werkstätten u. s. w., so dass dafür für eine Anlage der angenommenen Grösse 600000 Mark eingestellt werden müssen. Amortisiert man, wie bei derartigen Anlagen üblich, mit 10%, so ergiebt das pro Tag 171,42 Mark, so dass die gesamte Amortisation 228,57 Mark erfordert.

Unter diesen Gesichtspunkten ergeben sich die Herstellungskosten von 5000 kg Aetznatron und 12500 kg Chlorkalk auf elektrolytischem Wege wie folgt:

1. Energiebedarf	Mk.	460.80
2. Salzbedarf	„	120.—
3. Kohlenbedarf	„	90.—
4. Kalkbedarf	„	112.50
5. Emballage	„	212.50
6. Arbeitslöhne	„	182.50
7. Reparatur	„	175.—
8. Amortisation	„	228.58
Zusammen	Mk.	1581.88

Zu diesen Gestehungskosten kommen noch die Generalunkosten, zu denen die Gehälter für Vorstand, Betriebs- und Bureaubeamten, die Ausgaben für Vergütungen, Bureaukosten, Provisionen, Frachten, Versicherung, Krankenkasse, Wohlfahrtseinrichtungen, Steuern u. s. w. zu zählen sind.

Diese Generalunkosten lassen sich natürlich nicht ohne weiteres berechnen; in einem Betriebe, wie er hier angenommen ist, wird man sie aber immerhin mit 25 % (oder mehr) der Gestehungskosten veranschlagen müssen.

Kaliumchlorat, $KClO_3$,

wird, wie schon *Kolbe* gezeigt hat, leicht durch Elektrolyse von Chlorkalium hergestellt; der Prozess spielt sich dabei so ab, dass zunächst eine Zersetzung des Kaliumchlorids in Cl und Kalihydrat eintritt, die dann aufeinander reagieren. In Bezug auf die für diesen Prozess günstigsten Arbeitsbedingungen liegen Untersuchungen von *Oettel*[1]) und von *Häussermann* und *Naschold*[2]) vor.

Der erstere stellt die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufes in *Zellen ohne Membran* von der *Alkalität*, *Stromdichte* und *Temperatur* fest. Bei der Elektrolyse *neutraler* Kaliumchloridlösungen bildet sich stets viel Hypochlorit, welches sich teilweise in der Endlauge vorfindet, teilweise aber auch kontinuierlich vom Strome reduziert wird. In *alkalischer* Lösung entsteht jedoch vorwiegend *Chlorat*: das Hypochlorit verschwindet zwar nicht vollständig, aber seine Menge tritt so zurück, dass es neben dem gleichzeitig entstandenen Chlorat fast verschwindet. Dabei zeigt es sich, dass mit dieser Chloratbildung in alkalischer Lösung eine sehr lebhafte Wasserzersetzung, also Sauerstoffentwickelung einhergeht, bedeutend grösser als sie je in neutraler Lösung unter sonst gleichen Umständen auftritt. Diese gleichzeitige Wasserzersetzung scheint eine mit der direkten Chloratbildung innig zusammenhängende Erscheinung zu sein, denn mit abnehmender Wasserzersetzung steigt die Menge des Hypochlorits, mit zunehmender Wasserzersetzung steigt die Menge des Chlorats. Ebenso wie die Alkalität wirkt eine *Erhöhung der Temperatur günstig* auf die Chloratbildung ein.

Die *Kathodenstromdichte* darf nicht zu niedrig bemessen werden, da sonst die Reduktionswirkung des Stromes in den Vordergrund treten kann. Sind die Arbeitsbedingungen so gewählt, dass nur geringe Mengen Hypochlorit auftreten können, also stark alkalische Lösung und niedere Temperatur oder schwächere Alkalität und höhere Temperatur, so ist eine niedrige Stromdichte weniger schädlich.

Die *Anodenstromdichte* dagegen muss *niedrig* bemessen werden.

Zwischen den drei massgebenden Faktoren: Alkalität, Temperatur und Stromdichte herrscht ein derartiger Zusammenhang, dass, wenn zwei derselben festgelegt sind, durch zweckmässige Wahl des dritten stets annähernd eine gleich günstige Chloratbildung erzielt werden

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochem. 1. p. 35[illegible] u. 474.

[2]) Chem. Ztg. 1894. p. 857.

[illegible] der Nähe [illegible] gemischt werden [illegible] muss man [illegible] Lauge [illegible] alkalisch machen, weil andererseits [illegible] alkalische Lauge [illegible] Verwendung [illegible] so wird man [illegible] wesentlich niedriger bemessen müssen [illegible].

[illegible] müssen Platinnetze verwendet werden, als Kathoden können andere Metalle [illegible] Nickel [illegible] gebraucht werden.

Bei einer Badspannung von [illegible] und einer Stromausbeute [illegible] ergiebt sich pro Stunde und effektive Pferdekraft von [illegible] eine Produktion von [illegible] g Kaliumchlorat, oder es erfordert [illegible] Kaliumchlorat einen Aufwand von [illegible] effektiven Pferdekraftstunden.

[illegible] stellen auf Grund ihrer [illegible] ausgeführten Versuche folgende Grundsätze auf: Die Elektrolyse muss [illegible] konzentrierte und [illegible] warme Chlorkaliumlösungen betreffen. Als Anode eignet sich Platin am besten [illegible] die Anodenflüssigkeit durch beständig zufliessende Kalilösung immer alkalisch gehalten wird [illegible] dass auch andere Materialien, wie Blei oder Bleisuperoxyd, hierfür benutzt werden können. Statt [illegible] Kalilauge wird man die durch den Prozess [illegible] chlorkaliumhaltige Kalilösung verwenden und in der Weise verfahren, dass man die Kathodenflüssigkeit [illegible] in den Anodenraum [illegible] [illegible] Die [illegible] der Anodenlösung [illegible] Wasser [illegible]



[illegible] folgenden Apparat [illegible] Zersetzungs- [illegible] und Sand [illegible] Anordnung B [illegible] Die [illegible] Abbildung [illegible] ausgewaschen wird [illegible] Platinnetze C.

[illegible] wie die Abbildung zeigt, in Serie [illegible]

[illegible] alkalischer Kalium- [illegible] die Verbindungsrohre E E E aus nicht [illegible] die Flüssigkeit [illegible] aus dem obersten Gefäss [illegible] Flüssigkeitsschichten des nächsten Gefässes, bis sie [illegible] H des letzten austreten kann. I I I sind Gasableitungs-

[illegible] Nr. 15 [illegible] 189[illegible] Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie I. [illegible]

rohre. Durch Einlegen von Dampfheizrohren oder durch die bei hoher Stromdichte erzeugte Wärme hält man die Flüssigkeit auf der zur Chloratbildung günstigen Temperatur.

Seit einigen Jahren wird durch die in Paris domizilierende Société d'Electrochimie in Vallorbes (Jura) Kaliumchlorat in ausgezeichneter Reinheit elektrolytisch gewonnen. Man zerlegt eine 25 %ige Chlorkaliumlösung mit Strömen von 50 Amp. auf das Quadratdecimeter bei 45 bis 55° in 270 Bütten, von denen die Hälfte immer in Gebrauch ist; die Kathoden bestehen aus Eisen oder Nickel, die Anoden aus Platin oder dessen Legierung mit 10 % Iridium.

Die Gesellschaft verfügt über 2000 PS. Wasserkraft und soll damit rund 600000 kg Chlorat im Jahre erzeugen.

Der bei der Elektrolyse massenhaft entwickelte Wasserstoff soll viel Chlorkalium mitreissen, welches die Umgegend mit einer ätzenden Kruste bedeckt; im übrigen wird der Betrieb als billig, schnell und sauber gelobt [1]).

Gibbs und Franchot in Buckingham bei Quebec elektrolysieren Chlorkalium unter Anwendung von Kohleanoden und Kathoden von Kupferoxyd auf Drahtgittern; das reduzierte Kupfer wird durch Glühen wieder oxydiert [2]).

Schliesslich sei noch ein Verfahren mitgeteilt, welches der Elektricitätsgesellschaft vormals Schuckert & Co. unter Nr. 83536 im Deutschen Reiche patentiert worden ist. Danach wird in Bädern ohne Diaphragma bei 40 bis 100° unter Anwendung von Strömen von 500 bis 1000 Amp. Stromdichte auf 1 qm gearbeitet, wobei als Elektrolyt eine mässig konzentrierte Chloralkalilösung verwendet wird, welche durch Zusatz von 1 bis 5 % Alkalibicarbonaten derart alkalisch gehalten wird, dass die Alkalität an der Anode stets wesentlich von kohlensauren Alkalien herrührt. Dadurch soll nicht nur das Auftreten der für die Anodenkohlen schädlichen freien Aetzalkalien vermieden, sondern auch eine höhere Chlorausbeute erzielt werden, da wegen ihrer grossen Leitfähigkeit sich freie Aetzalkalien bedeutend stärker an der Stromleitung beteiligen als Chloride und Carbonate. Die Alkalicarbonate werden durch den Strom allerdings auch zersetzt; es bildet sich an der Kathode Aetzalkali, an der Anode Sauerstoff und Kohlendioxyd; diese letztere vereinigt sich mit dem von der Kathode kommenden Aetzkali zu Carbonat, in geringerer Menge auch mit dem vorhandenen Carbonat zu Bicarbonat. Um bei einer gegebenen Stromdichte möglichst viel Chlorid durch den Strom zu zersetzen, muss man den Gehalt der Lösung an Alkalicarbonaten so gering wählen, als die secundäre chemische Reaktion der Chloratbildung aus Carbonat und dem primär abgeschiedenen Chlor eben zulässt; man muss das Auftreten von Hypochlorit in der Lösung möglichst herabdrücken, da einige Zehntelprozent unterchlorige Säure im Bade schon einen merkbar ungünstigen Einfluss auf die Ausbeute an Chlorat ausüben.

Die durch Carbonate bedingte Alkalität kann durch beständige oder zeitweise Zufuhr von kohlensauren Salzen oder von Kohlendioxyd

---

[1]) Lumière électrique **40**, p. 101. — Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie **1**, p. 95.

[2]) Engl. Pat. Nr. 4869 von 1893.

unterhalten, eine zu hohe Alkalität durch Salzsäure abgestumpft werden. Als Kohlensäurequelle können auch organische Verbindungen, die bei der Elektrolyse schnell Kohlendioxyd liefern wie Essigsäure, Oxalsäure oder Kohlehydrate Verwendung finden.

Zur Ausführung des Verfahrens wird eine mit 2 bis 3 % Kaliumbicarbonat versetzte, bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Kaliumchlorid in einem Thon- oder Eisengefässe mit Platin- oder Kohleelektroden unter zeitweisem Einleiten von Kohlendioxyd der Elektrolyse unter oben angegebenen Bedingungen unterworfen. Anfänglich ist die Ausbeute an Chlorat am grössten, sie sinkt mit zunehmendem Gehalte der Lösung an Chlorat. Man unterbricht daher den Prozess, sobald der Stromverbrauch für das weiter zu bildende Chlorat eine durch die Kosten der Betriebskraft bestimmte Grenze überschreitet.

Die Lösung wird dann abgezogen und krystallisieren gelassen. Der grösste Teil des Kaliumchlorats scheidet sich aus. Die Mutterlauge kehrt in den Betrieb zurück.

Natriumchlorat, $NaClO^3$,

lässt sich aus Chlornatrium im grossen und ganzen in derselben Weise herstellen wie Kaliumchlorat aus Chlorkalium; Abweichungen zeigen sich in zwei Punkten; einmal wirkt die Gegenwart des Natriumhydroxyds in höherem Grade chloratbildend, als die äquivalente Menge Kaliumhydroxyd; dann aber steigt auch fortwährend der Wasserzersetzung bewirkende Anteil des Stromes, weil das gebildete Chlorat sich nicht ausscheidet, sondern, seiner Anhäufung entsprechend, in steigendem Masse an der Stromleitung mit teilnimmt [1]).

Die Elektricitätsgesellschaft vormals Schuckert & Co. stellt Natriumchlorat in derselben Weise aus Chlornatrium her, wie Kaliumchlorat aus Chlorkalium. Nur wird schliesslich die Lösung eingedampft, und das sich in der Wärme ausscheidende Kochsalz ausgeschöpft. Dasselbe enthält stets etwas Natriumchlorat und wird nachher zur Herstellung einer neuen Natriumchloridlösung für die Bäder verwendet. Das Natriumchlorat wird aus der zurückbleibenden Mutterlauge gewonnen.

Natriumhyposulfit, $Na^2S^2O^3$,

erhält man nach Andreoli [2]) durch „indirekte“ oder „sekundäre“ Elektrolyse. Er verwendet dazu einen durch zwei senkrechte poröse Scheidewände in drei Zellen geteilten Trog, dessen beide äussere Abteilungen je eine Elektrode — eine eiserne Kathode und eine Kohleanode — enthalten. Als Elektrolyt befindet sich in diesen Abteilungen irgend eine gut leitende Flüssigkeit, die ebenso wie ihre elektrolytischen Spaltungsprodukte die Elektroden nicht angreifen, also z. B. Kochsalzlösung. Die mittlere Zelle wird mit Natriumbisulfitlösung beschickt.

---

[1]) Oettel l. c.
[2]) Le génie civil 1895, p. 136.

Wird nun der Strom geschlossen, so tritt in den äusseren Abteilungen in normaler Weise Elektrolyse des Chlornatriums ein, während das Bisulfit in der mittleren Zelle keine Veränderung erfährt. Hängt man nun aber in die mittlere Abteilung völlig isolierte Metallplatten ein, so hört die Zersetzung des Chlornatriums auf, statt dessen tritt in der Bisulfitlösung Gasentwickelung ein, und dieselbe zeigt bald die stark bleichenden Eigenschaften des Hyposulfits.

Lithium, Li = 7.

Das Lithium lässt sich aus seinen Salzen sehr leicht und in reiner Form abscheiden; die Methode ist von Bunsen und Matthiessen (s. den geschichtlichen Ueberblick) ausgearbeitet worden und in allen wesentlichen Punkten noch heute unverändert beibehalten; Abänderungen in den Zersetzungsapparaten sind mehrfach vorgeschlagen worden [1]).

Zur Darstellung verfährt man folgendermassen: Die Lithium führenden Mineralien werden zunächst einer geeigneten Behandlung unterworfen, durch welche das Lithium in Chlorid (oder Sulfat) übergeführt wird; darauf laugt man aus, entfernt in üblicher Weise aus der Lösung die Schwermetalle und das Magnesium und dampft das Filtrat in eisernen Schalen zur Trockne; um zu verhüten, dass dabei Eisen in Lösung geht — geringe Mengen desselben sind für die spätere Abscheidung des Alkalimetalls ohne Bedeutung — giebt man etwas Alkali zu. Der Eindampfrückstand wird, um freies Alkali zu neutralisieren, mit etwas Salmiak verschmolzen und kommt zur Elektrolyse in einen etwas konischen, gleichzeitig als Kathode dienenden Eisentiegel, welcher mit einem Deckel versehen ist, durch welchen als Anode ein von einem Porzellanrohre umgebener Kohlestab geführt ist.

Zum Schutze des sich abscheidenden Lithiums hat man dafür zu sorgen, dass über der geschmolzenen Salzmasse eine Salzkruste sich befindet, unter welcher sich das Metall ansammelt. Borchers [2]) empfiehlt daher, einige Centimeter unter dem Tiegelrande einen Flansch anzubringen, an welchem der Tiegel ins Feuer gehängt wird, und den aus der Feuerung ragenden Rand mit einer Metallhülse zur Wasserkühlung zu umgeben.

Die Elektrolyse, welche bei einer Stromdichte von ca. 1000 Amp. auf 1 qm Kathodenfläche und 5 Volt Spannung erfolgt, darf nicht zu lange fortgesetzt werden. Ist nämlich so viel Lithium abgeschieden, dass zwischen Tiegelwandung und Porzellanschutzrohr, welches das Chlor abführt, eine zusammenhängende Schicht davon vorhanden ist, so wird durch das Alkalimetall das Porzellan schnell angegriffen, porös und damit durchlässig für Chlor, so dass für eine Rückbildung von Lithiumchlorid alle Bedingungen gegeben sind.

Das so abgeschiedene Lithium muss zur Befreiung von Salzen um-

[1]) Siehe Troost, Compt. rend. 1856, 43, p. 921; D.R.P. Nr. 26962 und den geschichtl. Abschnitt dieses Handbuches. — Hiller, Lehrbuch der Chemie. Engelmann, Leipzig 1863. — Grabau, D.R.P. Nr. 41494; vergl. auch Guntz. Compt. rend. 1893, 117, p. 732.

[2]) Borchers, Elektrometallurgie 1895.

geschmolzen werden; das geschieht unter Paraffin bei 180 bis 200°; das an die Oberfläche steigende Metall wird mit Sieblöffeln gekellt, in Benzin gewaschen und nach nochmaligem Einschmelzen in die gewünschten Formen gegossen.

Das so gewonnene Lithium ist rein. Da seine Abscheidung keine Schwierigkeiten macht, hält Borchers die elektrolytische Abscheidung für die einfachste Methode zur Trennung von anderen Alkalimetallen und zur Gewinnung reiner Lithiumverbindungen.

Baryum, Ba = 136,8; Strontium, Sr = 87,3; Calcium, Ca = 39,9,

sind, wie in ihrem chemischen Verhalten, auch in dem der elektrolytischen Abscheidung völlig analog. Die Schwierigkeit, diese Erdmetalle durch Zersetzung ihrer Salze mittelst des elektrischen Stromes zu gewinnen, stiess bereits Davy und Berzelius auf und wurde von Bunsen und Matthiessen voll bestätigt. Die beiden letzteren haben in ihren diesbezüglichen Arbeiten indessen alle Bedingungen angeführt, welche zum Gelingen dieses Metallabscheidungsproblems notwendig sind, und noch heute sind dieselben vollinhaltlich richtig. Der geschichtliche Abriss in diesem Handbuche giebt darüber ausführlichen Aufschluss.

Zum Gelingen des Prozesses sind notwendig hohe Stromdichte an der Kathode (500000 bis 1000000 Amp. pro Quadratmeter) und hohe Temperatur an derselben sowie eine niedrige Temperatur der Schmelze.

In diesen Forderungen ist die Schwierigkeit des Prozesses deutlich ausgedrückt; die zu elektrolysierenden Salzgemische schmelzen bei eben deutlicher Rotglut, die Metalle selbst aber erst in höheren Temperaturen; so nähert sich der Schmelzpunkt des Baryums dem des Eisens, dann folgt Strontium, dann Calcium.

Während also die Rücksicht auf die Haltbarkeit der Schmelzgefässe die Benutzung leicht schmelzender Elektrolyte fordert, verlangt die Schwerschmelzbarkeit der Metalle, wenigstens am Orte der Abscheidung, eine hohe Temperatur.

Einen Apparat, welcher diese Bedingungen am besten erfüllen und bis jetzt am günstigsten arbeiten soll, beschreibt Borchers[1] (Fig. 227).

Als Zersetzungsgefäss dient ein schmiedeeiserner Tiegel T, in welchen ein Einschnitt gemacht ist. Dieser wird durch ein gut passendes, U-förmig gebogenes Eisenblech U ausgefüllt; unterhalb desselben sind in die Tiegelwandung Stifte K eingeschraubt, welche als Kathoden dienen sollen. Die Grösse derselben ist so gewählt, dass auf jeden Quadratmillimeter während der Elektrolyse frei bleibender Oberfläche etwa 1 Amp. Strom trifft. Als Anode dient ein kräftiger Kohlestab A oder ein Bündel dünnerer Kohlestäbe oder Kohleplatten. Das Rohr C dient zur Abführung des Halogens.

Die Arbeitsweise ist folgende: der Elektrolyt, geschmolzene Haloidsalze der Erdalkalimetalle, wird in den kalten Tiegel eingegossen.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1893, p. 488.

Gleich darauf taucht man oben in die Schmelze den erhitzten Kohlestab ein und stellt Verbindung mit der Stromquelle her. Die Wandungen des Behälters werden sich mit einer Kruste erstarrter Schmelze bedecken. Man erhält diese Kruste an den Wandungen dadurch, dass man dem Gefässe von aussen dauernd oder von Zeit zu Zeit irgend ein Kühlmittel, kaltes Wasser oder kalte Luft, zuführt. Durch die Kruste werden die Tiegelwandungen vollständig isoliert. Nur von den

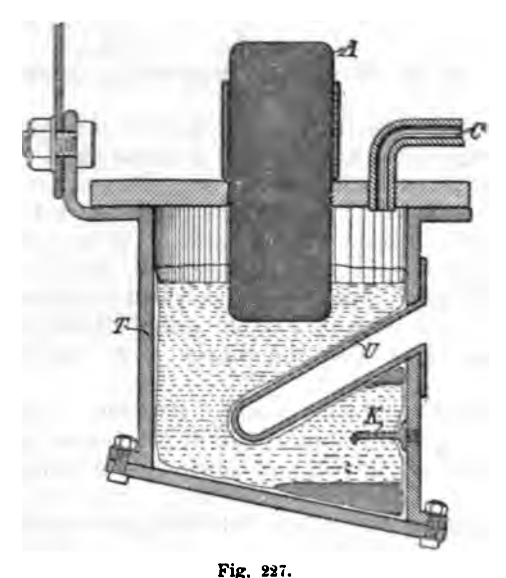


Fig. 227.
Gewinnung der Erdalkalimetalle nach Borchers.

tiefer in die Schmelze ragenden Stiften K wird dieselbe schnell wieder abgeschmolzen sein; es beginnt dann sofort die Stromarbeit. Den Widerstand der Schmelze wählt man so gross, dass der elektrische Strom eine hinreichend starke Erwärmung veranlasst, um den Elektrolyten flüssig zu erhalten. Infolge der grossen Stromdichte an der Kathode wird diese ausserdem weit über die Temperatur der Umgebung erhitzt. Das sich hier abscheidende Metall kann sich daher an dieser Stelle zu geschmolzenen Massen vereinigen, welche abfallen oder in die Höhe steigen, um am Boden des Tiegels oder unter dem schräg eingefügten Einsatze U zu erstarren.

Man kann nämlich bei den Erdalkalimetallen beobachten, dass das Verhältnis der spezifischen Gewichte von Metall und Schmelze mit der Temperatur erheblich schwankt, so dass das Metall zum Teil zu Boden sinken, zum Teil in die Höhe steigen wird; alle Metallverluste lassen sich nicht umgehen, doch werden sie durch die Konstruktion des Apparates herabgemindert; die Ursache des niedrigen Ausbringens — man erhält günstigsten Falles 20% der Theorie — ist darin zu suchen, dass die grosse Stromdichte in der Schmelze starke Strömungen verursacht, durch welche viel Metall in den Anodenraum geschwemmt wird, wo es natürlich verbrennt; dazu kommt, dass ein Teil des

Metalles nach dem Abtropfen von der Kathode von den Chloridsalzen unter Bildung von Oxydulsalzen gelöst wird.

Als Elektrolyten dienen die wasserfreien, geschmolzenen Chloride, welche vorerst im hessischen Tiegel mit etwas Salmiak bis zur Verflüchtigung dieses letzteren geglüht werden. Liegen die Schmelzpunkte der einzelnen Salze zu hoch, so erniedrigt man dieselben, indem man ihnen ein anderes Chlorid zumischt. Zur Darstellung von Strontium verglühte Matthiessen z. B. Chlorstrontium mit etwas Salmiak und elektrolysierte das geschmolzene Salz, während er zur Gewinnung des Calciums ein Gemisch von 2 Molekülen Chlorcalcium und 1 Molekül Chlorstrontium derselben Behandlung mit Salmiak unterwarf und hierauf den elektrischen Strom einwirken liess.

Die genannten Erdalkalimetalle haben ihres hohen Preises wegen eine praktische Verwendung bisher nicht gefunden.

Baryum- und Strontiumoxyd.

Baryum- und Strontiumoxyd sollen aus den entsprechenden natürlichen Sulfaten oder Carbonaten durch Ueberführung derselben in die Chloride und Elektrolyse dieser letzteren gewonnen werden; die dadurch gewonnenen Oxyde sollen zur Darstellung von Aetzkali, zur Entzuckerung von Melasse und Sirupen etc. Verwendung finden [1]).

Zur Ueberführung von Baryumsulfat in Chlorbaryum wird ersteres zu Schwefelbaryum reduziert und mit Eisenchloridlösung in lösliches Chlorbaryum und unlösliches Schwefeleisen verwandelt.

Bei Anwendung von Baryumcarbonat braucht man nur mit Eisenchlorid zu behandeln, wobei Chlorbaryum und Eisenhydroxyd entstehen.

Das Verfahren der Elektrolyse ist folgendes:

Die mehr oder minder konzentrierte Lösung des Erdalkalichlorides wird in ein elektrisches Bad gebracht, dessen Anoden- und Kathodenabteilung durch poröse Scheidewände geteilt sind. Der negative Pol wird durch ein Metall, z. B. Kupfer gebildet, die Anode ist eine Eisenschiene oder ein mit Gusseisenabfällen gefüllter eiserner Korb. Das Erdalkali geht durch Einwirkung des Stromes an die Kathode und bildet unter Wasserstoffentwickelung das betreffende Hydroxyd; das Chlor löst die Anode zu Eisenchlorür, das zur Ueberführung des Erdalkalisulfats bezw. Carbonates in Chlorid Verwendung finden soll.

Bei Anwendung konzentrierter Laugen scheiden sich am Boden der negativen Zelle Baryumhydroxyd bezw. Strontiumhydroxyd krystallisiert aus.

Bei dieser Anordnung ist die Polarisation fast gänzlich vermieden, und nur eine geringe Spannung erforderlich.

Die Methode gestattet 1,5 bis 2 kg wasserfreien Baryt pro Pferdekraftstunde zu erzeugen.

Das Verfahren wird sich kaum bewähren, da schon die Herstellung der Erdalkalichloride nach den obigen Angaben auf erhebliche Schwierigkeiten stossen dürfte.

---

[1]) Henry Taquet, Zeitschr. f. Elektrot. 1894, p. 229.

Magnesium, Mg = 23,9.

Der relativ geringe Bedarf an Magnesium zu Beleuchtungszwecken wird von der Aluminium- und Magnesiumfabrik Hemelingen bei Bremen gedeckt. Das Verfahren der Gewinnung ist das von Bunsen gelehrte, die elektrolytische Zersetzung von trockenem Chlormagnesium, nur dass statt dieses Salzes das natürliche Doppelsalz $MgCl^2 + KCl + 6H^2O$, der Carnallit, nach dem Vorschlage Matthiessens verwertet wird[1]).

In einem Ofen stehen eine Anzahl Schmelzgefässe aus Metall (Kupfer, Eisen) oder aus Graphit, Porzellan etc.; die Gefässe aus Metall dienen gleichzeitig als Kathoden, andernfalls werden cylindrische Metallbleche als Kathoden eingehängt; zum Schutze gegen das Feuer sind die Porzellangefässe von Metallgefässen umgeben. Die Schmelztöpfe sind mit einem Deckel bedeckt, welcher in der Mitte ein Loch hat, durch das ein am unteren Ende mit zehn schmalen Schlitzen versehenes Porzellanrohr gesteckt ist, welches die Kohleanode umhüllt; der Deckel trägt dann noch zwei Bohrungen zur Aufnahme von Rohren zur Zu- und Ableitung reduzierenden Gases[2]).

Borchers hält die Anwendung von reduzierenden Gasen bei der Elektrolyse von Carnallit für überflüssig. Er empfiehlt einen eisernen Schmelztiegel, der gleichzeitig Kathode ist, vorzuwärmen und während dieser Zeit in den Tiegel eine Holzkohle zu legen, um sein Inneres vor Oxydation zu schützen. Der Carnallit wird bereits geschmolzen in den Kathodentiegel eingetragen.

Stehen die Tiegel zu tief im Feuer, so werden die Tiegelwandungen oberhalb des Flüssigkeitsspiegels durch die Feuergase aussen und die heissen, sauren Gase innen und durch über den Rand kletternden Carnallit ungemein schnell zerfressen; das lässt sich einmal verhüten durch Einleiten reduzierender Gase, sodann dadurch, dass man den Tiegel an einem Flansche, der 50 bis 60 mm unterhalb des oberen Randes befestigt ist, in die Feuerung hängt, wobei die Luftkühlung die Zerstörung der Tiegelränder durch die geschilderten Einflüsse auf ein Minimum reduziert[3]).

Während der Elektrolyse setzt sich das Magnesium bei Dunkelrotglut in wachsenden Kugeln an die Kathodenwandungen.

Bei einer Stromdichte von 1000 Amp. auf 1 qm Kathode verwendet man eine Spannung von 7 bis 8 Volt.

Nach Beendigung der Elektrolyse giesst man die Schmelze in einen trockenen Eisenkasten aus, zerschlägt sie nach dem Erkalten und sucht die Metallkugeln aus; die grösseren und reineren derselben werden in Graphittiegeln ohne irgend welchen Zusatz zusammengeschmolzen, während die kleineren und unreineren Stücke mit Carnallit eingeschmolzen werden. Zu dem Ende[4]) wird Carnallit im Eisen-

---

[1]) Journ. of the chem. Soc. 8, p. 107; s. auch Fischer, Zeitschr. d. Vereins d. Ing. **28**, p. 574 u. **30**, p. 768.

[2]) Gräzel, D.R.P. Nr. 26962 vom 9. Okt. 1883.

[3]) Borchers, Elektrometallurgie 1895.

[4]) Borchers, l. c.

tiegel geschmolzen und in die Schmelze das Rohmetall eingetragen: durch eiserne Stempel wird das Magnesium zusammengedrückt und darauf die Temperatur gesteigert, bis das Metall in grösseren Kugeln an die Oberfläche steigt, wo es mit siebartigen Löffeln geschöpft wird. Die so gewonnenen Metallmassen werden, um die letzten Schlackenteile auszusaigern, im Eisentiegel zusammengeschmolzen und in Barren oder Stäbe ausgegossen.

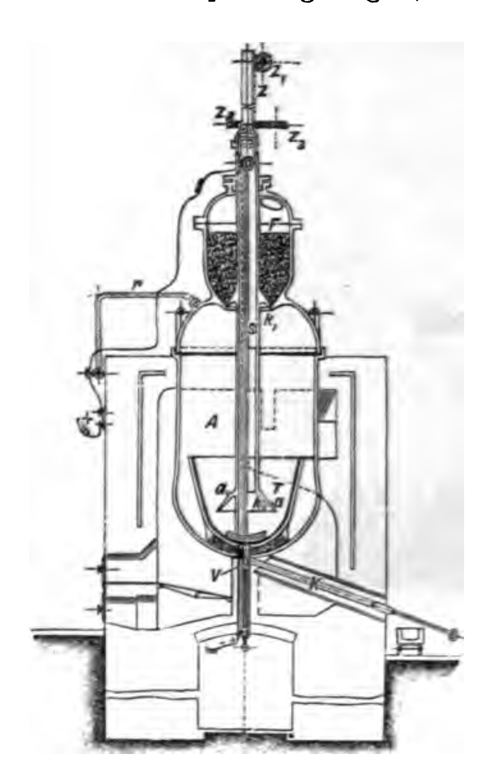


Fig. 228.
Magnesiumgewinnung nach Jännigen.

M. Jännigen empfiehlt neuerdings[1]) die Darstellung des Magnesiumalkali-Doppelsulfids und die Elektrolyse desselben in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre (Fig. 228)[2]). Zu dem Zwecke leitet er in das aus Gusseisen oder sonst einem feuer- bezw. bruchsicheren Materiale bestehende Glühgefäss A Schwefelkohlenstoffgas durch Rohr r ein, während durch das Zahnradgetriebe $z z_1$ der Ventilkegel K_1 geöffnet wird und das in dem Füllschacht F aufgeschüttete magnesiumhaltige Material in den Tiegel T herabfällt. Das Material in F besteht aus einem fein geriebenen Gemenge von in Soda oder einem anderen Carbonate der Alkalien bezw. alkalischen Erden eingeschmolzener Magnesia. Bereits bei mässiger Erhitzung des Glühgefässes A bilden sich ohne Schwierigkeit die Doppelsulfide des Magnesiums und Alkalis. Das Ende der Reaktion erkennt man an dem Aufhören der Kohlendioxydentwickelung und daran, dass der Schwefelkohlenstoff unverbraucht überdestilliert, so dass er in einer gekühlten Vorlage wieder gewonnen werden kann.

Durch eine Hohlspindel S und Rohrmündung O entweichen die Abgase nach einem Sammelgefässe unter Wasserverschluss. Ein Zusammenbacken der Sulfide kann durch Drehung der Hohlspindel S um ihre Mittelachse, mit der an ihrem unteren Ende ein Konus k_2 mit Ansätzen a verbunden ist, und durch das Zahnradgetriebe z_2 z_3 verhütet werden.

Es empfiehlt sich, die Elektrolyse der nach obigem Verfahren gewonnenen Doppelsulfide wegen ihrer geringen Luftbeständigkeit in demselben Apparate, in welchem sie hergestellt sind, unter Luftabschluss vorzunehmen.

---

1) D.R.P. Nr. 80944.

2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1895, p. 317.

In F wird ein geeignetes Lösungsmittel aufgegeben, so dass dasselbe durch mehrfaches Heben der Hohlspindel S und damit des Ventilkegels K_1, ohne Luft einzulassen, in den Tiegel T über das Doppelsulfid gelangen kann. Durch Heben bezw. Senken der Hohlspindel S ist es gleichzeitig ermöglicht, die Stellung der an ihrem untersten Ende



Fig. 229.
Vorlesungsversuche zur Magnesiumdarstellung.

angebrachten Kohlenanode entsprechend zu regulieren. Die positive Zuleitung befindet sich in einem eigenen, in die Hohlspindel S eingebauten Zuleitungskanälchen.

Das Reduktionsgefäss T kann aus feuerfestem Thone (etwa aus hessischem Thon oder dergl.) bestehen und ist innen mit Graphitkohlenmasse ausgekleidet.

Während der mit geringer Spannung vor sich gehenden Elektrolyse wird von Zeit zu Zeit ein Ventilabschlussorgan v niedergeschraubt, so dass durch Kanal K das flüssige Metall abgestochen werden kann.

Die Anode besteht aus reiner Kohle, während als Kathode die innere Graphitwand des Reduktionsgefässes T dient.

Vorschläge, das Magnesium auf nassem Wege elektrolytisch zu gewinnen, wie sie beispielsweise von Berthaut[1]) gemacht sind unter Anwendung löslicher Anoden aus Kohle und Magnesia und Chlormagnesiumlaugen als Elektrolyt haben sich nicht bewährt.

Erwähnt sei noch ein kleiner Apparat zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium in der Vorlesung[2]) (Fig. 229): Der Kopf einer sog. kölnischen Thonpfeife wird mit Chlormagnesium-Chlor-

---

1) Berthaut, Engl. Pat. Nr. 4087 vom Jahre 1879.

2) E. F. v. Gorup-Besaner, Lehrb. d. anorg. Chem., 4. Aufl., p. 517. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1871.

kalium gefüllt, dieses geschmolzen und nun durch das Pfeifenrohr eine mit dem einen Poldrahte in Verbindung gesetzte Stricknadel in die Schmelze gebracht, während man den anderen, aus einer Koksspitze bestehenden Pol durch die Mündung des Kopfes in die Salzmasse

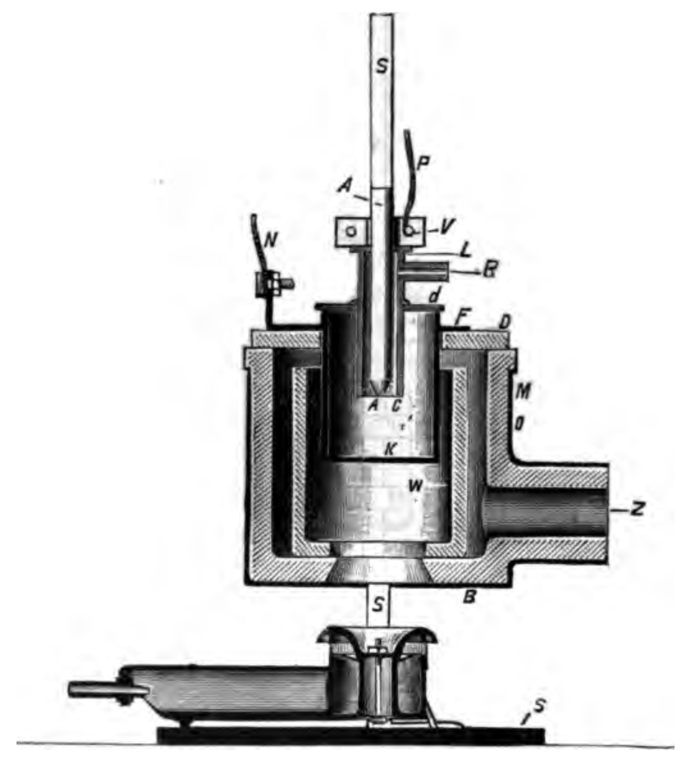


Fig. 230.
Versuchsapparat zur Gewinnung von Beryllium, Magnesium und Lithium nach Borchers.

taucht. Nach dem Erkalten findet man dann kleine Magnesiumkügelchen in die Salzmasse eingesprengt; der grösste Teil des zur Abscheidung kommenden Magnesiums verbrennt allerdings während des Versuches.

Beryllium, Be = 9,1.

Das Beryllium lässt sich durch Elektrolyse von Berylliumchlorid in genau derselben Weise wie Magnesium oder Lithium (s. d.) darstellen; um eine gut leitende und leicht schmelzende Salzmasse zu erhalten, verdampft man die Lösung des Chlorberylls unter Zusatz von Alkalichloriden oder von Baryum- oder Strontiumchlorid und etwas Salmiak — um zu viel Oxydbildung zu verhindern — zur Trockene und bringt die Salzmasse in einen aus gutem Schmiedeeisen hergestellten Schmelztiegel, der im übrigen mit allen Vorrichtungen versehen ist, wie sie beim Lithium beschrieben sind.

Die Temperatur darf nicht zu hoch steigen, denn oberhalb seines Schmelzpunktes legiert sich das Beryllium leicht mit Eisen.

Zur elektrolytischen Abscheidung von Magnesium, Lithium und Beryllium aus ihren geschmolzenen Chloriden hat Borchers

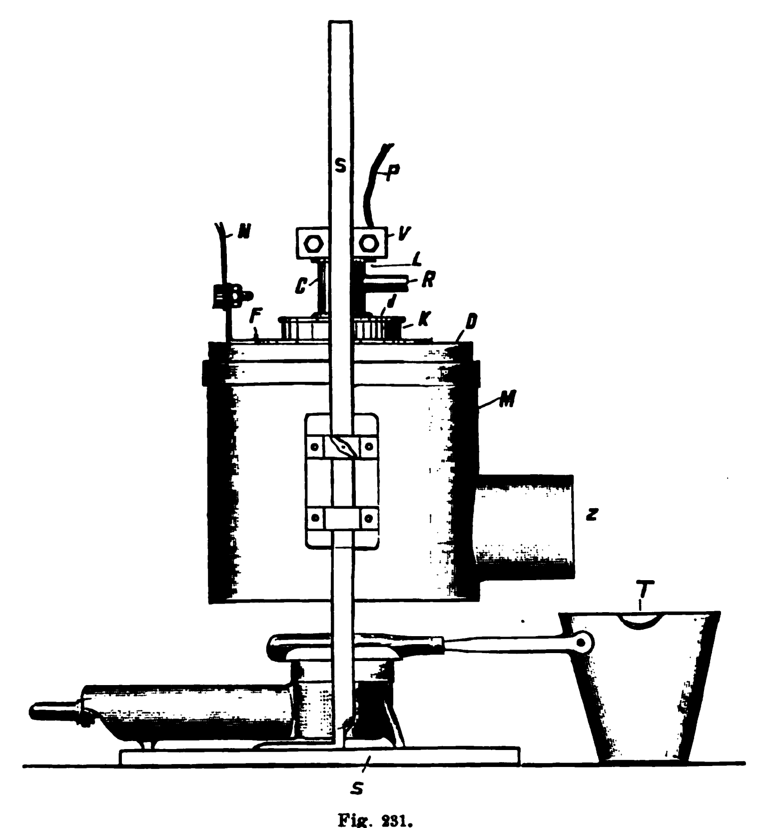


Fig. 231.
Versuchsapparat zur Gewinnung von Beryllium, Magnesium und Lithium nach Borchers.

für Versuchszwecke einen Apparat konstruiert, welcher den in der Technik gebräuchlichen nachgebildet ist und von E. Leybold Nachfolger in Köln angefertigt wird. Derselbe wird durch Fig. 230 und 231 [1]) veranschaulicht.

In den als Kathode dienenden eisernen Tiegel K ist als Anode ein von dem Porzellanrohre C umhüllter Kohlestab A eingehängt; letzterer wird, in die mit dem Leitungsdrahte P verschrobene Klammer V eingeklemmt, durch den ringförmigen Porzellandeckel L gehalten. Das Porzellanrohr wieder wird durch einen Wulst von dem ebenfalls ringförmigen Porzellandeckel d getragen, während der Tiegel vermittelst des Flansches F auf dem aus einer oder zwei Chamotteplatten gebildeten Deckel D einer Perrotfeuerung ruht. Die Heizkammer derselben besteht aus einem weiteren, in den an einem Stative S verstellbar

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektrochemie 1, p. 361.

befestigten Eisenblechmantel M eingesetzten Chamotterohre O und dem Einsatze W aus feuerfester Thonmasse. Beide ruhen auf der mit einer centralen Oeffnung versehenen Chamotteplatte B. Der Einsatz W soll die Heizgase eines beliebigen kräftigen Gasbrenners zunächst um die Tiegelwandungen nach oben führen, von wo aus sie dann in dem Zwischenraume zwischen W und O abwärts fallen, um schliesslich durch den Fuchs Z zu entweichen. Ein nach oben gebogener Fortsatz des Flansches F ist durch Verschraubung mit der Leitung N verbunden.

Während man den vollständig zusammengesetzten leeren Tiegel eine Zeit lang anwärmt, schmilzt man am besten in einem zweiten Tiegel T das zu elektrolysierende Salz ein. Um während des Anwärmens eine Oxydation des besonders innen vorher gut gereinigten Tiegels R und ein Verbrennen der Anode A zu verhüten, kann man eine Holzkohle in ersteren einlegen, die natürlich entfernt werden muss, sobald die Schmelze fertig zum Eingiessen ist.

Während der Elektrolyse setzt sich das Metall in fortwährend wachsenden Kugeln an die Tiegelwandungen, während das Chlor, in C emporsteigend, durch Rohr R abgeleitet wird.

Zink, Zn = 64,9.

Die elektrolytische Zinkgewinnung hat bis jetzt noch zu keinen bindenden Resultaten geführt, obgleich die verschiedensten Vorschläge gemacht und versuchsweise ausgeführt worden sind.

Die älteren Methoden verwendeten als Elektrolyten eine Lösung von Zinksulfat, nachdem das Verfahren von Luckow, das Zink aus Gemengen von Blende mit Koks abzuscheiden [1]), sich als unbrauchbar erwiesen hatte.

Man röstete die Blende, führte sie dadurch in Zinksulfat und Zinkoxyd über und laugte mit verdünnter Schwefelsäure aus; die saure Lösung wurde nach Létrange mit Galmei neutralisiert und unter Anwendung unlöslicher Anoden von Kohle oder Blei elektrolysiert [2]). Die Neutralisation der Laugen war notwendig, da aus stärker sauren Lösungen sich kein Zink abscheiden lässt. Létrange richtete nach diesem Verfahren eine Anlage zur Verarbeitung von Zinkasche in St. Denis ein, der dann eine zweite Anlage für silber- und bleihaltige Blende im Departement du Var folgte. Die Mitteilungen aus St. Denis klangen sehr günstig; der Verbrauch an Kohle zur Herstellung von 1 kg Zink sollte 2,1 kg betragen [3]), während er zu gleicher Zeit in den oberschlesischen Zinkhütten durchschnittlich 2 kg Reduktionskohle und 9,8 kg Heizkohle pro Kilogramm Metall betrug. Die bezüglichen Angaben waren zweifellos unrichtig [4]).

Im Jahre 1883 schlug R. P. Herrmann vor [5]), das Zink aus verdünnten schwefelsauren Zinkoxydlösungen mit Hilfe eines Zusatzes

---

1) Dinglers polyt. Journ. 1881, p. 242 u. 390.
2) Létrange, D.R.P. Nr. 21775 vom 8. Juli 1881.
3) R. Kosmann, Berg- u. Hüttenmännische Zeitg. 1883, p. 287.
4) Cf. F. Gautier, Génie civil 1883, 3, p. 160.
5) D.R.P. Nr. 24682, Kl. 40, vom 24. April 1883.

von schwefelsauren Alkalien und Erdalkalien — und zwar Kalium, Natrium, Ammonium, Strontium, Magnesium, Aluminium — welche einzeln oder auch in Mischungen untereinander angewendet werden konnten, auszuscheiden.

Kiliani kam bei seinen diesbezüglichen Untersuchungen zu dem Resultate, dass nur bei Anwendung konzentrierter Lösungen und grosser, mit der Konzentration abnehmender Stromdichten kompakte Zinkniederschläge und keine Wasserstoffentwickelung erhalten wird. Er verwendete eine Zinksulfatlösung von 1,38 spez. Gew. und Zinkelektroden und erhielt damit folgende Resultate [1]:

Stromdichten in mg Zn für Minute u. 1 qcm Kathodenoberfläche	Gasentwickelung auf 1,5 g niedergeschlagenes Zink in ccm	Beschaffenheit des Niederschlages
0,0145	2,40	Stark schwammig
0,0361	2,27	„ „
0,0755	0,56	„ „
0,3196	0,43	Der Niederschlag wird dichter, ist nur noch an den Rändern schwammig.
0,6392	0,33	Noch leicht abwischbar.
3,7274	—	Sehr fest und weissglänzend, an den Rändern knospenartig auswachsend.
38,7750	—	

Die bei grossen Stromdichten erhaltenen Niederschläge waren zwar sehr fest, bildeten sich aber namentlich an den Rändern. Aus einer 10%igen Lösung war der Niederschlag am schönsten bei Stromdichten von 0,4 bis 0,2 mg Zink; aus sehr verdünnten Lösungen wurde das Metall stets unter starker Wasserstoffentwickelung als Schwamm erhalten; ausserdem schied sich bei geringen Stromdichten auch Zinkoxyd ab, aus einer 1%igen Lösung z. B. selbst mit einer Spannung von 17 Volt, wenn nur 0,0755 mg Zink pro Minute und 1 qcm Kathode niedergeschlagen wurde.

Ein Verfahren von Lambotte-Doucet, welches am Bleiberge zwei Jahre im Betriebe war [2]), extrahierte die gerösteten Erze mit Salzsäure, reinigte die Laugen durch Chlorkalk und Zinkoxyd von Eisen und elektrolysierte die neutrale Zinkchlorürlösung unter Anwendung von Graphitanoden und Zinkkathoden. Auch hier wurde der Betrieb als unfruchtbar aufgegeben.

Vorteilhafter schien der Vorschlag von Blas und Miest [3]), die Zinkblende bis zu ca. 5 mm Korngrösse zu zerkleinern, in Metallformen unter Anwendung von 100 Atm. Druck zu Platten zu pressen, rasch abzukühlen und diese Platten als Anoden in die Bäder zu hängen — ein Verfahren, welches Marchese [4]) dahin abänderte, dass er statt

---

[1]) Kiliani, Berg- u. Hüttenmännische Ztg. 1883, p. 251.
[2]) F. Gautier, Génie civil 1882/83, 3, p. 159 u. 181.
[3]) Dinglers polyt. Journ. 1883, 247, p. 46.
[4]) D.R.P. Nr. 22429, Kl. 40, vom 2. Mai 1882.

der gepressten Platten Blechkästen, die mit Erzen in Stücken oder Körnern gefüllt waren, als Anoden benutzte, während A. Thiollier[1]) das Erzklein zur Erhöhung der Leitfähigkeit noch mit Kohle mischte.

Auch Rösing verband die Erze mit dem positiven Pole, wandte aber als Bad eine sich fortwährend erneuernde Kochsalzlösung an[2]).

Zu den mannigfachen Schwierigkeiten, die Laugen in eine geeignete Form zu bringen, gesellt sich auch hier naturgemäss die der Ueberwindung der durch Polarisation entstehenden elektromotorischen Gegenkraft. Die Versuche von Luckow, dieselben durch Einleiten von Schwefeldioxyd ganz oder teilweise aufzuheben, waren ebenso erfolglos wie die mancher anderer. Aussichtsvoller erscheint die Ueberführung des Röstgutes in schwefeligsaures Zink, $ZnSO^3$, durch beim Röstprozess entweichendes Schwefeldioxyd[3]) und Auslaugen mit Wasser, wobei gleichzeitig eine Trennung von Blei, Kupfer u. a. sich vollziehen würde. Es sollen unter diesen Umständen 10 kg Kohlen für 1 kg Zink erforderlich und das Ausbringen an Metall aus dem Erze 15 % höher sein als nach dem Destillationsverfahren. Betriebsresultate liegen indessen noch nicht vor.

Gunnar Elias Cassel und Fredrik A. Kjellin in Stockholm[4]) wählen Ferrisulfat als Depolarisator. Die Kathode besteht aus einer Zinkplatte, die Anode aus metallischem Eisen, beide voneinander durch eine poröse Wand getrennt. Die Kathode wird von Zinkvitriollösung, welche durch Auslaugung von gerösteter Zinkblende mit Wasser gewonnen ist, die Anode von Ferrisulfatlösung umgeben.

In ähnlicher Weise schlugen Siemens & Halske 1892 vor, Zinkvitriol und Eisenvitriol zu zersetzen, wobei Zink und Ferrisulfat resultieren, welches letztere zur Einwirkung auf Erz kommt und so wieder zur Anfangslauge wird.

Beide Verfahren dürften, da Zink und Eisen unter ziemlich gleichen Verhältnissen ausfallen, nur schwierig eisenfreies Zink liefern.

Siemens & Halske haben sich 1893 ein weiteres Verfahren patentieren lassen[5]), welches vor allem eine Abscheidung von mattem, schwammigem Zink, die häufig bei der Elektrolyse von schwefelsauren Zinklösungen beobachtet ist[6]), verhindern soll. Dieser graue Schwamm besteht vorzugsweise aus Zink, lässt sich aber nur schwer schmelzen; er entsteht sowohl in neutraler, wie in schwach saurer Lösung. Die Ursache dieser Schwammbildung erklären Siemens & Halske durch die Annahme, dass der bei der Elektrolyse des Zinkes in Spuren auftretende Zinkwasserstoff, ZnH^2, neben dem gleichzeitig in geringer Menge auftretenden nascierenden Wasserstoff eine molekulare Aenderung des abzuscheidenden Zinkes bedinge, welche in dem mattgrauen, schwammigen Aggregate zum Ausdrucke kommt.

---

[1]) Amer. Pat. Nr. 272391 vom 5. Okt. 1882.

[2]) B. Rösing, Berg- u. Hüttenmännische Ztg. 1883, p. 179.

[3]) Kosmann, Sitzungsber. d. Ver. z. Beförderung d. Gewfl. 1892, p. 145. — Kosmann, Lange, Brieg, D.R.P. Nr. 57761.

[4]) D.R.P. Nr. 67303 vom 18. Aug. 1892.

[5]) D.R.P. Nr. 66592.

[6]) Pertsch, Dinglers polyt. Journ. 288, p. 258.

Von anderer Seite [1]) wird angenommen, dass Wasserstoff erst sekundär durch Beimengung von Oxyd das Zink beeinflusse; Kiliani (s. o.), Nahnsen (s. u.) und Mylius [2]) fanden in der That solches Oxyd. Ein Zusatz von Oxalsäure soll die Uebelstände beseitigen [3]).

Gemäss ihrer Voraussetzung suchen Siemens & Halske den als mutmassliche Ursache der Schwammbildung möglichen Zinkwasserstoff und den ausserdem entstehenden Wasserstoff durch Zusätze von freien Halogenen oder von Halogenverbindungen, welche unter Bildung der betreffenden Halogenwasserstoffe den Wasserstoff binden, zu beseitigen.

Zu dem Zwecke versetzen sie die nach irgend einem technischen Verfahren aus Erzen gewonnene neutrale oder schwach saure Zinkvitriollauge vor der Elektrolyse

a) mit schwacher Chlor-, Brom- oder Jodlösung;

b) mit schwacher Lösung von unterchloriger oder unterbromiger Säure; oder sie übersättigen

c) mit Chlor- oder Bromgas, wodurch unterchlorige bezw. unterbromige Säure entstehen kann; oder fügen endlich den Laugen

d) solche wasserlösliche Chlor- und Bromsubstitutionsprodukte organischer Körper hinzu, welche das Chlor oder Brom unter Reduktion zu niederen Verbindungen an nascenten Wasserstoff abgeben, wie die halogensubstituierten, wasserlöslichen Chlorhydrine des Glycerins und anderer Glykole.

Die verschiedenen Zusätze können auch, in geeigneter Weise kombiniert, zur Anwendung kommen.

Die Reaktionen, die sich bei diesen Zusätzen abspielen, werden wie folgt erläutert.

Ist nach a) in der schwefelsauren Lauge um die Kathode ein freies Halogen z. B. Chlor vorhanden, so wirkt dasselbe auf den Zinkwasserstoff und Wasserstoff im Sinne der Gleichungen ein

$$ZnH^2 + Cl^2 = Zn + 2\,HCl$$

$$H + Cl = HCl.$$

Die entstehende Salzsäure ist, da sehr verdünnt, ohne lösende Wirkung auf die Kathode. Dagegen wirkt sie auf gleichzeitig entstandene unterchlorige Säure

$$2\,ZnSO^4 + 2\,H^2O + 2\,Cl^2 = ZnCl^2 + Zn(HSO^4)^2 + 2\,HClO$$

unter Regenerierung von Chlor ein:

$$HCl + HClO = H^2O + Cl^2.$$

b) In der Kathodenlauge befindet sich unterchlorige bezw. unterbromige Säure, dann verläuft der chemische Prozess nach den Gleichungen:

$$ZnH^2 + HClO = Zn + H^2O + HCl$$

$$H^2 + HOCl = H^2O + HCl.$$

---

[1]) Pertsch, l. c.

[2]) Mylius, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1895, 9, p. 144.

[3]) Pertsch, D.R.P. Nr. 66185.

c) Die Lauge sei mit Chlorgas übersättigt; dann erhält man folgende Umsetzungen:

$$2\,ZnSO^4 + 2\,H^2O + 2\,Cl^2 = ZnCl^2 + Zn(HSO^4)^2 + 2\,HOCl$$

$$\begin{cases} HClO + ZnH^2 = Zn + H^2O + HCl \\ HClO + H^2 = H^2O + HCl \end{cases}$$

$$HCl + HClO = H^2O + Cl^2.$$

Das nach der ersten Gleichung entstehende Chlorzink wird, sobald die Lauge durch von der Anode her diffundierte Säure schwach schwefelsauer geworden ist, zerlegt

$$ZnCl^2 + H^2SO^4 = ZnSO^4 + 2\,HCl,$$

so dass auch dieses Chlor regeneriert wird.

d) Enthält der Elektrolyt z. B. Monochlorhydrin des Glycerins, so erhält man mit nascierendem Wasserstoff Salzsäure und allgemein das nächst niedere Glykol:

$$\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array} + H^2 = HCl + \begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2OH \end{array}$$

Monochlorhydrin. Propylenglykol.

Die Mengen des bei der Elektrolyse störend auftretenden und zu entfernenden Zinkwasserstoffs und Wasserstoffs sind äusserst gering, daher ist auch nur eine kleine Menge obiger Zusätze erforderlich, so dass dieselben eine Wirkung auf die Kathodenmasse während des Stromdurchganges nicht ausüben. Man hat aber darauf zu achten, dass der Elektrolyt während des Betriebes stets die Reaktion des freien Halogens oder der aktiven Halogensauerstoffkörper zeigt.

Das nach diesem Prozesse niedergeschlagene Zink hat von Anfang des Stromschlusses an eine silberhelle Farbe und deutlich krystallinisches Gefüge und ist durch grauen Schwamm nie verunreinigt.

Neuerdings wollen Siemens & Halske [1]) die Schwammbildung durch Einblasen von Luft in die Elektrolysiergefässe vermeiden. Die letzteren sind in der üblichen Art durch Leitungen mit einer Dynamomaschine verbunden, die ihren Antrieb durch einen Motor erhält, der auch das Gebläse antreibt, das seinerseits ebenfalls mit den Zellen in Verbindung steht. Als Kathoden dienen Zinkplatten, als Anoden Platten aus Kohle oder anderem durch Sauerstoff wenig beeinflussten Materiale. Zu beiden Seiten der Elektrodenreihen sind Holzwände so in die Zellen gesetzt, dass sie weder den Boden noch den Flüssigkeitsspiegel erreichen; zwischen diesen und den Zellenwänden sind die Luftrohre angeordnet, welche unten aus vielen Oeffnungen die Luft austreten lassen. Dadurch wird naturgemäss eine sehr lebhafte Bewegung der Laugen hervorgerufen. Die Stromdichte soll 50 Amp. per Quadratmeter Kathodenfläche betragen. Bei einer Länge der Kathoden von 1 m und einer Weite von 0,7 m genügt eine Luftmenge von 1,3 cbm stündlich auf jede Kathode.

[1]) Engl. Pat. Nr. 13434 von 1895.

Die Zinklauge wird in einer Stärke von 10° Bé. und mit einem Säuregehalte von 5 bis 10 g Schwefelsäure im Liter angewandt. Da sich während der Elektrolyse der Säuregehalt der Lösung vergrössert und der Zinkgehalt verringert, so lässt man die Lauge fortwährend zwischen den Elektrolysiergefässen und der Laugerei cirkulieren, um die zulässige Acidität nicht zu überschreiten. Die Vorbereitung der Erze geschieht durch Rösten, Lösen des gebildeten Oxyds mit Schwefelsäure und Reinigen der Laugen.

Ein Vorschlag von Coehn [1]) zur Vermeidung schwammiger Niederschläge geht dahin, die Wasserstoffentwickelung an den Kathoden durch zeitweise Stromunterbrechung zu vermeiden; bei der Elektrolyse von Zinksulfat soll z. B. ein kompakter Niederschlag bei einer Stromdichte von 50 Amp. pro Quadratmeter mit etwa 50 Unterbrechungen zu erzielen sein. Um die Arbeitszeit der Stromquelle während der Unterbrechungen möglichst gut auszunutzen, soll durch mechanisch betriebene Umschalter eine beständige Umschaltung zwischen zwei Bädergruppen stattfinden.

Die Elektrolyse von Zinksulfatlösungen bringt öfter Baumbildung mit sich, die sich nach Watt durch Zusatz von 10% Acetat vermeiden lassen soll.

Noch manche andere Vorschläge zur Gewinnung von Zinksulfatlaugen und deren elektrolytischer Zersetzung sind gemacht worden, doch können dieselben übergangen werden.

Mehrfach hat man versucht, die elektrolytische Zinkgewinnung aus alkalischer Lösung vorzunehmen, allerdings bisher ohne dauernden technischen Erfolg.

Wie oben erwähnt, hatte schon Herrmann Zinkalkalisulfatdoppelsalze zur Zersetzung empfohlen, weil dazu niedrigere Stromdichten ausreichten [2]). Sein Verfahren war aber aus verschiedenen Gründen nicht durchführbar. Einmal ist die Leitfähigkeit der Bäder wegen der geringeren Löslichkeit der Doppelsalze kleiner als bei Anwendung einfacher Zinksalze; dann ist das Zink in diesen Doppelverbindungen ein Bestandteil des Anions und wandert als solches mit $2\,SO^4$ zur Anode; das an der Kathode gefällte Zink wird durch sekundären Prozess reduziert. Diese Eigentümlichkeit des Doppelsalzes hat praktisch sehr unangenehme Folgen, welche einen glatten Verlauf der Elektrolyse fast unmöglich machen [3]).

Arbeitet man behufs Metallabscheidung oder Raffinierung mit löslicher Anode, so tritt schon bei sehr geringen Stromdichten an der Anode festes Salz auf, welches schliesslich den Stromdurchgang gänzlich hindert. Bei einer Anodenstromdichte von 500 Amp. auf 1 qm tritt bei Zinksulfatlauge von 30° Bé noch keine Krystallisation ein, während sie bei einer konzentrierten Zinkammoniumsulfatlauge schon bei Stromdichten von 75 Amp. pro Quadratmeter zu beobachten ist.

Das erklärt sich folgendermassen: Zinksulfat zerfällt bei der Elektrolyse in

$$ZnSO^4 = Zn + SO^4$$

$$SO^4 + H^2O = H^2SO^4 + O.$$

Die spezifisch leichtere Schwefelsäure steigt in die Höhe.

---

[1]) D.R.P. Nr. 75482 vom 1. Juli 1893 ab.

[2]) D.R.P. Nr. 56700.

[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893. p. 700.

Ein Alkalidoppelsalz, z. B. Kaliumzinksulfat, wird elektrolytisch unter gewöhnlichen Umständen zerlegt in

$$K \text{ und } ZnSO^4 . SO^4 ,$$

so dass auch bei unlöslicher Anode eine Anhäufung von Zinkvitriol an dieser statthat, welcher die entstehende freie Säure mit zu Boden zieht. Die geringsten Konzentrationsänderungen, von denen die Eigenschaft des Zinkes, bald dem Anion, bald dem Kathion anzugehören, abhängig ist, beeinflussen diesen Prozess, so dass ein Teil der entstehenden Säure nach oben, der überwiegende nach unten geht. Hiergegen hilft auf die Dauer keine noch so gute Cirkulation: nur Verdünnung führt zum Ziele, aber auf Kosten der Leitfähigkeit.

Nahnsen hat nun durch Versuche festgestellt, dass in demselben Masse wie Verdünnung, so auch die Temperatur eine Spaltung der Alkalizinkdoppelsalze herbeiführt, so dass sich die Elektrolyse vollzieht wie bei einfachen Zinksalzen, die Stromdichten aber wie bei den Doppelsalzen zur Anwendung kommen können.

Sein Verfahren [1]), welches zu Betriebsversuchen auf den Hütten der „Schlesischen Aktiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb" geführt hat, wird wie folgt ausgeführt.

Man fällt durch Kalk Zink und andere Metalle aus den Rohlaugen, löst den Niederschlag durch den aus den Bädern abfliessenden, sauren Elektrolyten, lässt die Lösung unter fortwährendem Einrühren von Zinkstaub durch flache Bottiche streichen, absetzen und darauf in die Bäder treten [2]).

Eine besondere Reinigung lässt Nahnsen den oberschlesischen Zinkerzen zu teil werden [3]). Danach muss bei blendehaltigem Materiale der Röstprozess so geleitet werden, dass mehr Sulfat gebildet wird, als es gewöhnlich der Fall ist, worauf das Röstgut ausgewaschen wird. Bei dem durch Umrühren und Erwärmen unterstützten Waschprozesse setzt sich Zinkvitriol mit Kalk und Magnesia, soweit dieselben durch den Röstprozess nicht schon sulfatiert sind, zu Gips und Magnesiumsulfat um. Letzteres wird ausgewaschen, während der Gips ohne Schaden im Röstgute bleiben kann.

Ist der Gehalt des Röstgutes an Zinksulfat grösser, als obigen Umsetzungen entspricht, so wird dasselbe natürlich mit ausgewaschen und kann für kalk- und magnesiahaltige Galmeie verwendet werden, um diese beiden Bestandteile zu sulfatieren und unschädlich zu machen.

Will man sich diesen Röstprozess, der nur auf Kosten der Oefen durchzuführen und daher kostspieliger als die übliche Röstung ist, ersparen, so kann man auch das gewöhnliche Röstgut verwaschen, muss jedoch dem Waschwasser eine Menge Säure zusetzen; an Stelle der Säuren sind auch Zink- und Eisenoxydsalze verwendbar: beide werden mit Magnesia bezw. Kalk in gewöhnlicher Weise unter Abscheidung von Zink- oder Eisenoxyd zersetzt. Sehr empfiehlt sich zu diesem Zwecke der in den Kanälen der Röstöfen sich ansammelnde, stark zinkvitriolhaltige Flugstaub, welcher durch diesen Waschprozess zugleich mit in eine für die Elektrolyse geeignete Form, in Zinkoxyd, übergeführt wird.

[1]) D.R.P. Nr. 70394, 71155, 77127.
[2]) D.R.P. Nr. 64252 u. 70394.
[3]) D.R.P. Nr. 77127, bereits erloschen.

Dieses Auslaugen soll in derselben Weise bei kalk- und magnesiahaltigen Galmeien Anwendung finden.

Aus den Auslaugewässern lässt sich leicht das Cadmium, welches grösstenteils in Lösung geht, durch Schwefelnatrium als Cadmiumsulfid gewinnen; und aus dem Filtrate davon kann das Magnesium abgeschieden werden.

Ein Eisenoxydgehalt der Erze macht der Elektrolyse keine Schwierigkeiten, da Eisenoxyd sehr leicht durch Zinkoxyd auszufällen ist. Eisenoxydul ist in Oxyd überzuführen.

Nach dieser Vorbereitung wird das Zinkoxyd in Zinkvitriol übergeführt, die Lösung gereinigt (s. o.) und mit einer bei ca. 50° gesättigten Lösung von Kaliumsulfat versetzt. Der Elektrolyt enthält je nach der Stromdichte 45 bis 90 g $ZnSO^4 + 7H^2O$ und 300 bis 150 g Alkalisulfat. Die Elektrolyse findet bei ca. 60° statt.

Noch bei 92° und einer Stromdichte von 100 Amp. auf 1 qm wurde bei Versuchen kompaktes Metall ohne Schwammabscheidung erhalten, obgleich an der Kathode Wasserdampfblasen aufstiegen.

Auf den Werken der „Schlesischen Aktiengesellschaft für Bergbau und Zinkhüttenbetrieb“ zu Lipine O./S. ist, wie gesagt, eine Versuchsanlage geschaffen worden, welche nach Nahnsen arbeitete. Dieselbe war anfänglich nur für Raffinationszwecke in Thätigkeit und konnte pro Tag 12 Ctr. elektrolytisches Zink herstellen; später ist dann auch eine Versuchsanlage für direkte Verhüttung von Blende installiert und in Betrieb genommen worden.

Die oben näher skizzierten gereinigten und erwärmten Laugen zeigten eine Leitfähigkeit, welche 300 bis 400 % grösser war als die reinen Zinksulfate bestleitender Konzentration.

Das abgeschiedene Zink war tadellos; es setzte sich gleichmässig, fest, weiss und krystallinisch an die Mutterplatte an und zeigte einen Reinheitsgrad bis 99,98 % Zn. Der Bleigehalt schwankte zwischen 0,01 bis 0,03 %, ausnahmsweise nur erreichte er 0,04 % Pb.

Die Güte des Metalles war für raffiniertes wie direkt aus Blende abgeschiedenes Zink gleich gross.

Die grössten Schwierigkeiten machte die unbedingt erforderliche, gleichförmige Bewegung des Elektrolyten; und die Kosten des Verfahrens stellten sich ganz ausserordentlich hoch, so dass der Betrieb bis auf weiteres eingestellt worden ist.

Um eine gleichmässige Cirkulation des Elektrolyten zu erzielen, trifft man mitunter, wie in Hoboken oder dem Apparate von Bridgman[1]) rotierende Kathoden in Anwendung.

In ähnlicher Weise wie Nahnsen, reinigt Höpfner die Zinklaugen[2]); er laugt arme Zink-(und Blei-)erze mit Natron aus, führt die Lauge über Zinkstaub und darauf an den Kathoden vorbei, wo Zink sich abscheidet. Die Anodenräume enthalten Chloride, Carnallit und Endlaugen des Ammoniak-Soda-Prozesses; hier treten Chlor, und durch Diffusion von Alkali aus den Kathodenabteilungen auch Sauerstoffverbindungen des Chlors auf, die bei höherer Temperatur bis zum Chlorat oxydiert werden.

---

[1]) U.S.A.P. Nr. 526482 vom 25. September 1894.
[2]) D.R.P. Nr. 62946.

Besser als Zinkstaub sollen zur Reinigung von Zinklaugen basische Zinksalze wie $ZnCl^2$, $3ZnO$ oder $ZnSO^4$, $4ZnO$ geeignet sein, welche fremde Metalle als basische Salze, Hydrate oder Oxyde fällen [1]. Dieselben sollen auch die Lösung anderer, in zinkhaltigen Anoden befindlicher Metalle und die Bildung von Zinkschwamm verhindern. Bei der Elektrolyse der so gereinigten Laugen hat man dafür zu sorgen, dass die Alkalität des Elektrolyten stets erhalten bleibt, was eventuell durch Zufügen von Zinkoxyd herbeizuführen ist.

Da die Lösungen dem Durchgange des Stromes erheblichen Widerstand entgegensetzen, so setzt man dem Elektrolyten zur Erhöhung der Leitfähigkeit gutleitende Salze wie Chlornatrium, Chlormagnesium, Kaliumsulfat u. dergl. zu [2].

Lindemann [3]) elektrolysiert zur Zinkgewinnung eine Lösung von Zinksulfat unter Zusatz von Schwefelzink. Er verwendet eine wässerige Zinkvitriollösung von 37 bis 38° Bé. (= 50 % $ZnSO^4 + 7H^2O$), welche von allen durch Zink fällbaren Metallen befreit sein muss, und sättigt dieselbe in einem mit Blei ausgefütterten, später als Zersetzungszelle dienenden kubischen Holzgefässe mit Schwefelwasserstoff. Sobald der Niederschlag von Schwefelzink sich nicht mehr merklich vermehrt, und 1/4 bis 1/3 vom Rauminhalte des Gefässes erfüllt, lässt man absitzen und hebert die überstehende saure Lauge ab, welche man durch zinkische Ofenansätze, Flugstaub u. dergl. neutralisiert; dabei können schädliche Bestandteile in die Lauge kommen, welche durch Zink zu entfernen sind. Geringe Mengen von Eisen-, Mangan-, Nickel-, Kobaltvitriol schaden nicht.

Auf das Schwefelzink giebt man neutrale Zinksulfatlösung von 37 bis 38° Bé. und verteilt den Niederschlag gleichmässig in der Flüssigkeit, worauf man die aus gewalztem Raffinatblei zugeschnittenen Elektroden einhängt. Dieselben sind mit schmalen, bandförmigen Bleistreifen versehen, um sie mit der Stromleitung in Kontakt bringen zu können. Die Anoden sind aus stärkerem, ca. 4 mm dickem Blei hergestellt und mit dem positiven Pole der Dynamomaschine leitend verbunden; ihre Entfernung voneinander beträgt 10 cm. In den Zwischenräumen, möglichst gleich weit von jeder Anode entfernt, hängen die aus schwächerem Blei hergestellten Kathoden, deren Ränder vor dem Einhängen zweckmässig mit Asphaltlack bestrichen sind, um den Zinkniederschlag, nachdem derselbe 1 bis 1,5 mm stark geworden ist, bequemer abnehmen zu können. Später werden die Bleikathoden durch diese Zinkniederschläge ersetzt.

Man arbeitet mit einer Stromdichte von 108,5 Amp. pro Quadratmeter.

Die Anoden überziehen sich allmählich mit einer Schicht Superoxyd und müssen daher von Zeit zu Zeit aus dem Bade entfernt und gereinigt werden.

Wichtig für die gute Beschaffenheit des Zinkniederschlages ist die gleichmässige Verteilung des Zinksulfides im Bade, die durch Cirkulation der Lauge erzielt werden soll. Während der Elektrolyse nimmt der Säuregehalt des Bades zu, und es scheidet sich bei einem Gehalte von

---

[1]) Pfleger, U.S.A.P. Nr. 495937 vom 18. April 1893.
[2]) Cf. Kaselowsky, D.R.P. Nr. 61845 u. Heinzerling, D.R.P. Nr. 64435.
[3]) D.R.P. Nr. 81640 vom 2. Nov. 1894.

55 bis 56 g freier Schwefelsäure kein Zink mehr aus; es werden daher, bevor diese Grenze erreicht ist, die Kathoden aus dem Bade gehoben und unter Wasser durch Abbürsten von Lauge und anhaftendem Schwefelzink befreit, während die Zelle frische neutrale Lauge erhält.

Nach und nach erleidet das Schwefelzink ebenfalls Veränderungen, die sich zuerst durch die physikalische Beschaffenheit desselben bemerkbar machen: das Sulfid wird gelblich, dichter und schwerer und setzt sich leicht zu Boden. Bei fortgesetzter Elektrolyse wird alles Sulfid verbraucht, es schwimmt nur schmutziger Schwefel auf dem Bade. Man muss diesem daher von Zeit zu Zeit frisches Schwefelzink zusetzen oder kann auch den elektrischen Strom auf die anfangs schwachsaure Vitriollösung einwirken lassen, bis die Grenze der Widerstandsfähigkeit des Schwefelzinks gegenüber der in der Lauge entstehenden Schwefelsäure erreicht ist. Dafür giebt sich ein Anhaltspunkt bei der Darstellung des Niederschlages durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine 50%ige Zinksulfatlösung; die Fällung hört auf, wenn in der abfiltrierten Flüssigkeit ca. 18 g freie Säure im Liter enthalten sind; diese entsprechen rund 12 g Zink; ebensoviel Kilogramm Zink wird man aus der neutralen, mit Sulfid gemengten Zinkvitriollauge erhalten können, ehe man die Lauge zu wechseln braucht. Man kann allerdings auch viel weiter gehen, da die Aciditätsgrenze 55 bis 56 g Schwefelsäure im Liter ist (s. o.).

Das gewonnene Zink ist rein.

Im Grossbetriebe dürfte aus ähnlichen Gründen, wie sie oben bereits erörtert sind, auch dieses Verfahren wohl kaum zu überwindende Schwierigkeiten bieten.

Burghardt schmilzt schwefelfreies geröstetes Zinkerz mit Natron unter Zusatz von 3 bis 4% Kohlepulver, so dass sich Natriumzinkat bildet, welches ausgelaugt und elektrolytisch zerlegt wird. Die Anode besteht aus Eisen und hängt in einer mit Erzpulver gefüllten Tasche aus Asbesttuch; Auflösung von Erz und Abscheidung von Metall an der Kathode sollen gleichen Schritt halten, bis angehäufte Unreinigkeiten eine Leerung des Zersetzungskastens notwendig machen [1]).

Schliesslich sei noch die elektrolytische Gewinnung von Zink aus Zinkschaum nach dem Verfahren von Rössler und Edelmann erwähnt. Dieselben erhalten dadurch, dass sie in auf 500° erhitztes, silberhaltiges Werkblei in Blei gelöstes Zink — oder umgekehrt — eintreten lassen, und eventuell noch ½ % Aluminium zufügen, einen von Oxyd fast freien Schaum, den sie abschöpfen und aussaigern. Das dadurch gewonnene Metall enthält 20 bis 25% Silber neben Zink und etwas Blei; indem dasselbe als Anode in ein Bad gehängt wird, gestaltet sich die Elektrolyse ziemlich leicht und es wird ein fast reines Zink gewonnen.

Auf die Versuche von Mylius [2]) und Fromm zur elektrolytischen Gewinnung von reinem Zink sei verwiesen. Bei Anwendung von Platinelektroden und ganz schwach sauren Lösungen enthält das Zink stets geringe Mengen Platin, welche beim Uebergiessen des Metalls mit verdünnter Schwefelsäure sogleich lebhafte Wasserstoffentwickelung veranlasst. — Bei der Anwendung von Zinkanoden bedecken sich dieselben, wenn

---

[1]) D.R.P. Nr. 49682.

[2]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 1895, 9, p. 144.

die Verunreinigungen gering an Menge sind, nach einiger Zeit zu Metallplättchen, welche einen hohen Zinkgehalt aufweisen, aber die fremden Metalle angehäuft zu enthalten scheinen. Bei grösserem Gehalte an Verunreinigungen erscheinen die rückständigen Metallmassen an der Oberfläche der Anoden pulverig und fallen leicht ab. Es tritt Wasserstoffentwickelung ein, und die Oxydation des Zinks wird infolge von Lokalströmen so bedeutend, dass selbst Platten aus besseren Handelszinksorten nach kurzer Zeit zu Oxydpulver zerfallen.

Die Bildung von schwammförmigem Zink geht nach Mylius stets unter Vorhandensein von Sauerstoff vor sich und lässt sich durch Oxydationsmittel wie Wasserstoffsuperoxyd leicht hervorrufen. Der Zinkschwamm enthält stets Oxyd bezw. basisches Salz.

Endlich sei ein Verfahren beschrieben, welches die elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem Chlorzink im Auge hat und gleichzeitig dabei Blei gewinnen will[1]. Das Verfahren soll eine Ausarbeitung von zink- und bleihaltigen Erzen, besonders von sog. gemischten Erzen, von zink- und bleihaltigen Rückständen bezw. Legierungen etc. ermöglichen. Dies soll dadurch erreicht werden, dass die zink- und bleihaltigen Verbindungen in Chloride übergeführt und die letzteren unter Erhitzung auf eine geeignete Temperatur einer elektrolytischen Zerlegung unterworfen werden. Das bei diesem Prozesse abgeschiedene Chlor wird in Salzsäure übergeführt, welche alsdann wieder zur Darstellung von Chloriden verwendet werden kann.

Die Darstellung der Chloride erfolgt nach allgemein üblichen Methoden, welche von der Natur des angewendeten Rohmaterials abhängen. Bei der Behandlung von Zinkerzen, Bleierzen und gemischten zink- und bleihaltigen Erzen werden dieselben in üblicher Weise auf Oxyd geröstet. Sind die Erze im wesentlichen Zinkerze, enthalten sie also neben Zink nur wenig Blei, sowie etwaige geringe Mengen von Silber, Cadmium u. dergl., so werden sie direkt mit Salzsäure von mittlerer Konzentration ausgelaugt. Die Laugen enthalten dann im wesentlichen Chlorzink, sowie in geringerer Menge Chlorblei, Chlorsilber, Chlorcadmium etc. neben etwa vorhandenem Chlorcalcium und Chlormagnesium. Hat man Salzsäure im Ueberschuss benutzt, so enthält die Lauge naturgemäss auch Eisen- und Aluminiumchlorid. Da diese letzteren den Gang der [illegible] störend beeinflussen würden, so werden sie durch Zusatz von [illegible] der Zinkabbränden niedergeschlagen. Die so gewonnenen Laugen werden nach dem Klären abgedampft und der Rückstand geschmolzen.

Sind die Erze hingegen wesentlich Bleierze, reine oder zinkhaltige, enthalten sie also [illegible] Blei, dass bei der Auslaugung derselben durch Salzsäure Chlorblei ungelöst bleiben würde, so wird das Röstgut mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt und durch die essigsaure Lösung so lange Chlorwasserstoff geleitet oder konzentrierte Salzsäure zugesetzt, bis alles Blei und alles Silber als Chloride gefällt sind. Die geklärten Laugen werden dann abgelassen, zur Abscheidung von Eisen und Thonerde erhitzt, nochmals geklärt und dann abgezogen. Die abgezogenen Laugen, welche wieder freie Essigsäure enthalten, werden zur Aus-

[1] Lorenz, D.R.P. Nr. [illegible]. Ausführliche Beschreibung der Versuche: Zeitschr. f. Elektrochemie 2. p. [illegible] ff.

laugung neuer Mengen von Röstgut benutzt, und dieser Prozess so lange wiederholt, bis sämtliche Essigsäure durch Zink gesättigt ist. Zur Regenerierung der Essigsäure wird nunmehr das Zink durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Chlorzink übergeführt und die Lauge zur Trockene destilliert. Das in üblicher Weise kondensierte Destillat enthält dann sämtliche Essigsäure, welche von neuem zur Auslaugung von Röstgut verwendet werden kann.

Bei Verwendung von zink- und bleihaltigen Legierungen oder Abfällen, wie Zinkstaub, Zinkabbränden, Muffelrückständen, Glätte etc., wird das Rohmaterial je nach seiner Zusammensetzung nach dem einen oder dem anderen der oben beschriebenen Auslaugeverfahren behandelt. Wird als Rohmaterial Chlorzink benutzt, wie solches vielfach als Nebenprodukt bei technischen Prozessen z. B. in den Farbenfabriken erhalten wird, so kann dasselbe ohne weiteres geschmolzen und der Elektrolyse unterworfen werden.

Zur Ausführung der Elektrolyse bedient man sich zweckmässig eines Ofens, dessen Feuerraum und demgemäss auch das in demselben befindliche Elektrolysiergefäss eine schiefe Lage hat. Das letztere ist bei kleineren Apparaten aus Porzellan oder aus feuerfestem, stark kaolinhaltigem, möglichst eisenfreiem Thon herzustellen; bei Ausführung in grösseren Dimensionen wird dasselbe aus emaillierten Ziegeln aufgemauert, die durch ein geeignetes, wesentlich aus Kaolin bestehendes Bindemittel zusammengehalten werden. Um das Eindringen von Feuergasen zu verhindern, wird ein Eisenmantel herumgelegt, der zu seinem eigenen Schutze aussen mit Lehm oder dergleichen bestrichen wird. Das Elektrolysiergefäss ist oben mit einem Deckel aus Thon verschlossen. Zur Abführung der bei der Elektrolyse sich bildenden Gase dient ein seitlicher Rohransatz. Am unteren Ende verjüngt sich das Elektrolysiergefäss und bildet einen Sumpf, der in ein Rohr ausläuft, an dessen Ende eine geeignete Abstichvorrichtung angebracht ist. Die Elektroden werden in den Deckel luftdicht eingepasst.

Werden zur Elektrolyse die Metallchloride nicht in vollkommen reinem Zustande benutzt, sind dieselben wasserhaltig oder enthalten sie organische Beimengungen, so scheiden sich an den Elektroden ausser dem Chlor noch andere Gase wie Wasserstoff und Sauerstoff ab, die leicht eine Wiedervereinigung eingehen, welche häufig explosionsartig verläuft und ein starkes, lästiges Schäumen der Masse bedingt. Ueberdies unterliegen die durch Wiedervereinigung erzeugten Stoffe, vorzugsweise Salzsäure und Wasser, wiederum der Elektrolyse und geben so zu Stromverlusten Anlass. Diese Uebelstände sollen durch die schräge Lage der Zersetzungsretorte in Verbindung mit einer besonderen Elektrodenkonstruktion vermieden werden.

Die schräge Lage der Retorte bedingt zunächst, dass die Anoden oberhalb der Mittellinie der Retorte, die Kathoden unterhalb derselben angeordnet werden. Die Elektroden müssen ferner eine derartige Gestaltung erhalten, dass die an der Unterseite der Anoden abgeschiedenen Gasbläschen sich an derselben nicht ansammeln, sondern leicht an die Oberseite der Anoden gelangen können, von wo sie alsdann ungehindert emporsteigen. Die an den Kathoden abgeschiedenen Metalle haben das Bestreben herabzufallen; sie müssen daher leicht von der inneren, also oberen Seite der Kathoden, an welcher sie abgeschieden werden, nach der

unteren Seite gelangen können. Der Zweck wird durch eine gitter- oder rostartige Gestaltung der Elektroden, die aus Kohle bestehen, erreicht.

Man elektrolysiert nun zweckmässig nicht die vorher getrennten, sondern das Gemisch der Blei- und Zinkchloride, die aus dem Schmelztiegel entweder flüssig in den Zersetzungsofen eingeführt oder in starrem Zustande in Stücken in den Ofen eingeworfen und hier wieder geschmolzen werden. Der Ofen wird zu zwei Drittel angefüllt.

Bei Ausführung der Elektrolyse wird ein Strom von 0,4 bis 1 Volt Spannung verwendet. Während des Prozesses hat man seine Aufmerksamkeit besonders auf die Regulierung der Temperatur zu richten. Dieselbe muss über dem Schmelzpunkte des Gemenges von Chlorzink und Chlorblei und des Zinks (bezw. Bleis), jedoch unter dem Siedepunkte des Chlorzinks liegen, sich also in den Grenzen von 450 bis 680° halten. Sobald die ganze Masse geschmolzen ist, wird der Strom geschlossen. Das an der Anode sich entwickelnde Chlor steigt zwischen Ofenwand und Anoden empor und wird durch das seitliche Rohr abgeleitet.

Man elektrolysiert, fraktioniert und verwendet zunächst Spannungen von 0,4 bis 0,5 Volt. Es scheidet sich zunächst Silber, dann Blei ab. Da das Silber jedoch nur in geringen Mengen vorhanden ist und bei der für den Prozess günstigsten Temperatur von 450 bis 680° noch nicht schmilzt, so wird die Elektrolyse im Anfangsstadium zweckmässig so geleitet, dass gleichzeitig mit oder unmittelbar nach dem Silber eine gewisse Menge Blei abgeschieden wird, welches sich mit dem Silber legiert und von den Elektroden in den Sumpf tropft. Man zieht öfter Proben, die auf ihren Silbergehalt untersucht werden; sobald keine nennenswerten Mengen Silber mehr fallen, wird die Bleisilberlegierung abgestochen. Als zweite Fraktion erfolgt reines Blei. Nach dessen Abstich besteht das nunmehr auskommende Metall aus der Legierung der letzten Reste Blei mit den anderen eventuell vorhandenen Metallen ausser Zink, und es restiert schliesslich reines Chlorzink, aus welchem durch Erhöhung der Spannung auf 0,8 bis 1 Volt reines Zink gewonnen wird.

Mitunter scheint es wünschenswert, den Gang der Elektrolyse zu regeln; das geschieht durch geeignete Zuschläge, welche die Schmelztemperatur und die Leitungsfähigkeit des Elektrolyten beeinflussen. Solche Zuschläge sind u. a. Kochsalz, Chlorkalium, Chlormagnesium, Chlorcalcium, Fluornatrium, Flussspat u. dergl.

Manche Sorten Chlorzink, wie das aus Farbenfabriken stammende, können durch Schmelzen allein nicht entwässert werden und enthalten neben organischen Substanzen häufig noch Chlorammonium. Bei der Elektrolyse tritt dann aus früher angegebenen Gründen lästiges Schäumen der Masse ein und die Metallabscheidung ist mangelhaft. Zur Vermeidung dieser Uebelstände eignen sich Zuschläge von Glätte, Mennige, Zinkoxyd und andere Metall- und Superoxyde während des Schmelzens oder vor Beginn der Elektrolyse.

Cadmium, Cd = 111,6.

Die Gewinnung des Cadmiums schliesst sich eng an die Metallurgie des Zinks an. Auch die elektrolytische Abscheidung desselben aus geeigneten Lösungen vollzieht sich in derselben Weise wie die des Zinks. Eine elektrolytische Gewinnung des Cadmiums findet noch nicht statt.

Schwefelcadmium, Cadmiumgelb, CdS, kann man auf elektrolytischem Wege darstellen, indem man eine Lösung von Kochsalz zwischen Cadmiumelektroden der Stromwirkung aussetzt und gleichzeitig Schwefelwasserstoff in die Lösung leitet. Je nach den Bedingungen, unter denen die Elektrolyse vollzogen wird, erhält man das Cadmiumsulfid in verschiedenen Farbentönen [1]).

Quecksilber, Hg = 199,8,

lässt sich aus seinen Lösungen leicht elektrolytisch abscheiden (s. Analyse), doch hat diese Methode für die Gewinnung des Metalles noch keine Verwendung gefunden.

Zinnober, HgS, kann nach folgendem Verfahren [1]) elektrolytisch hergestellt werden: In ein Holzgefäss von 1 m Durchmesser und 2 m Höhe bringt man runde Platten, auf die man Quecksilber in einer 1 cm hohen Schicht ausbreitet. Diese Platten sind mit dem positiven Pole der Dynamomaschine verbunden. Am Boden des Gefässes befindet sich eine galvanisch verstählte Kupferplatte als Kathode. Das Bad besteht aus einer Lösung von 8% Ammoniumnitrat und 8% Natriumnitrat. Ein mit Löchern versehenes Schlangenrohr führt in die Flüssigkeit einen konstanten Strom von Schwefelwasserstoff, wodurch rotes Quecksilbersulfid ausgeschieden wird.

Um das Einleiten des Gases zu umgehen, kann auch ein Bad folgender Zusammensetzung Verwendung finden:

Wasser	100 l
Ammoniumnitrat	4 kg
Natriumnitrat	4 „
Schwefelnatrium	4 „
Schwefel	4 „

Es genügt, die Platten mit Quecksilber zu versehen und den verbrauchten Schwefel zu ersetzen, um einen Zinnober von sehr schöner Farbe zu bekommen.

Kupfer, Cu = 63,1.

Für die elektrolytische Gewinnung des Kupfers kommen drei Möglichkeiten in Betracht:

1. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen.
2. Die Gewinnung des Kupfers aus Steinen.
3. Die Gewinnung des Kupfers aus Legierungen.

I. Die Gewinnung des Kupfers aus Erzen.

a) Das Verfahren von Siemens & Halske [2]).

Das Kupfer wird aus Erzen, welche Schwefelkupfer enthalten, mit einer freie Schwefelsäure enthaltenden Ferrisulfatlösung in

[1]) Lum. électr. 1894, 52, p. 376. — Elektroch. Zeitschr. 1894, p. 88.
[2]) D.R.P. Nr. 42243 vom 14. Sept. 1886.

Lösung gebracht. Der Vorgang spielt sich im Sinne folgender Gleichung ab:

$$xH^2SO^4 + Cu^2S + 2Fe^2(SO^4)^3 = 2CuSO^4 + 4FeSO^4 + S + xH^2SO^4.$$

Die so erhaltene, aus Kupfersulfat und Ferrosulfat bestehende Lauge gelangt in das Bad und zwar zuerst an die aus Kupferblech bestehenden Kathoden; dieselben sind von den Kohleanoden durch ein nichtmetallisches Diaphragma oder Filter getrennt, um die Vorgänge in der die Anoden und in der die Kathoden umgebenden Flüssigkeit nicht zu beeinflussen. Bei der Elektrolyse wird nun ein Teil des Kupfers an der Kathode abgesetzt, während das zugehörige Ion SO^4 in den Anodenraum wandert, um hier das Ferrosulfat der durch das Diaphragma diffundierten teilweise entkupferten Lauge in Ferrisulfat überzuführen. So spielt sich der elektrolytische Prozess im Sinne der Gleichung

$$xH^2SO^4 + CuSO^4 + 2FeSO^4 = xH^2SO^4 + Cu + Fe^2(SO^4)^3$$

ab, wobei die ursprüngliche Löseflüssigkeit $Fe^2(SO^4)^3 + xH^2SO^4$ stets regeneriert wird. Sie wird erst aus dem Betriebe entfernt, wenn sie durch andere Metalle zu sehr verunreinigt ist.

Durch die Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat an der Anode wird eine der hierbei entwickelten Verbindungswärme äquivalente Menge elektrischer Energie erzeugt, welche die durch Zerlegung des Kupfersulfats an der Kathode entstandene elektromotorische Gegenkraft zum Teil aufhebt. Die entwickelte Verbindungswärme für ein Mol. Ferrisulfat beträgt in Kilogramm-Cal.

$$\begin{array}{r} 224{,}88\ Fe^2(SO^4)^3 \\ -\ 186{,}40\ (2Fe.SO^4)\ \text{Cal.} \\ \hline =\ 38{,}48\ \text{Cal.} \end{array}$$

Die Zerlegungswärme für 1 Mol. $CuSO^4$ beträgt 55,96 Cal.; diese treten als elektromotorische Gegenkraft auf, der die 38,48 Cal. aus der Oxydation des Ferrosulfats zu Ferrisulfat herrührenden entgegenwirken. Die elektromotorische Gegenkraft wird demnach nur 55,96 — 38,48 = 17,48 Cal. oder = 0,38 Volt betragen.

In den Erzen enthaltenes freies Kupfer und Kupferoxyd wird durch die Anfangslauge ebenfalls in Lösung gebracht; doch ist ein Gehalt an diesen Substanzen wenig erwünscht. Enthält das Erz nur Schwefelkupfer, so erhält man nach jeder Auslaugung stets Laugen gleicher Zusammensetzung an Kupfersulfat, Ferrosulfat und Schwefelsäure; ist dagegen Kupferoxyd vorhanden, so verbraucht dasselbe Schwefelsäure und Ferrisulfat zur Lösung, und es tritt eine mit fortgesetzter Elektrolyse zunehmende Entarmung an dieser wie an Eisen und eine Anreicherung an Kupfer ein, so dass, um Laugen vom richtigen Durchschnittsgehalte zu behalten, stets neue Mengen von Schwefelsäure und Ferrisulfat zugesetzt werden müssen.

Die Ausführung des Prozesses gestaltet sich folgendermassen: Die Erze werden in geeigneter Weise zerkleinert und — nicht immer — [illegible]em Röstprozesse unterworfen, worauf sie in Kästen oder rotierenden [illegible]nmeln einer systematischen Auslaugung mittelst Ferrisulfatlösung

unterworfen werden; die Lösung wird den Kathoden zugeführt. Das Bad stellt ein flaches Gefäss (Fig. 232 bis 235)[1]) aus Holz dar, mit einem durchlöcherten Losboden, auf welchem die mittelst isolierter

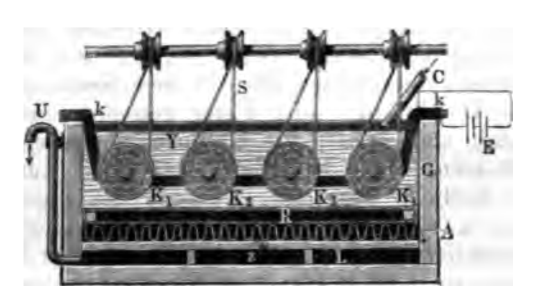


Fig. 232. Bad zur Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

Leitung mit dem Dynamo verbundene Anode A liegt. Dieselbe besteht aus Retortenkohle in Gestalt von Platten oder von kleinen Stücken,

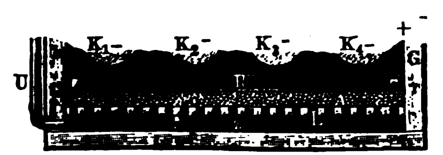


Fig. 233. Bad zur Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

welche letzteren eine aus durchlöcherten Bleiplatten bestehende Unterlage besitzen. Ueber der Anode befindet sich ein Filter R aus Filz



Fig. 234. Kathode zu obigen Bädern.

oder einem anderen geeigneten Materiale und darüber der Kathodenraum, in dem eine Reihe mit Kupferblech beschlagener Trommeln K_1 K_2 K_3 K_4, welche durch Kupferzapfen mit der Stromleitung k und

[1]) Aus Schnabel, Metallhüttenkunde. Springer, Berlin 1894.

durch diese auch untereinander verbunden sind, durch wasserfeste Schnüre S langsam in Rotation versetzt werden können, wodurch eine gleichmässige Bewegung des die Trommeln ganz bedeckenden Elektrolyten erzielt wird. Die elektrolysierte Flüssigkeit tritt durch das Filter

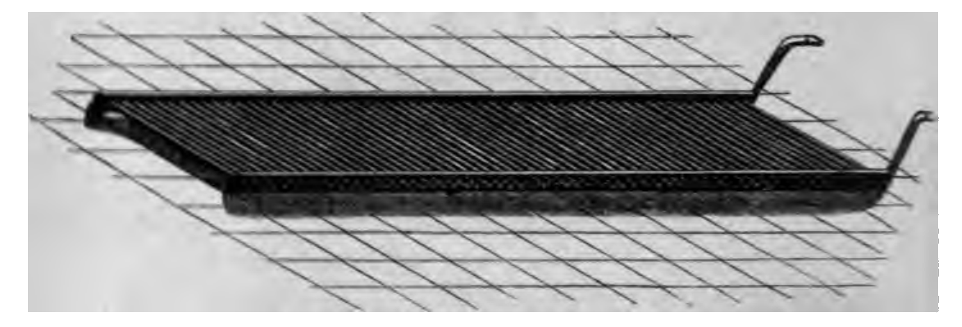


Fig. 255. Anodensystem zur Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

in den Anodenraum, durch den falschen Boden L in den Raum z und wird aus diesem durch das Rohr U fortgeschafft.

Der Betrieb wird so geleitet, dass Abfluss verbrauchter und Zufluss frischer Lauge gleichförmig erfolgt, so dass der Prozess ein kontinuierlicher ist.

Der Richtung des Elektrolyten entgegen wird der Strom geleitet: er tritt durch isolierte Leitungen an die Anode, geht durch den Elektro-

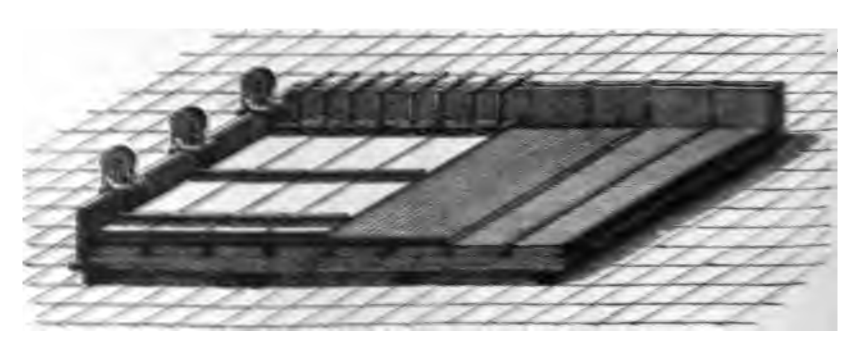


Fig. 256. Bad zur Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

lyten zu die Kathodentrommeln und von hier durch die Schiene k entweder erst in andere Zersetzungszellen oder sogleich zur Maschine zurück.

An der Kathode verliert die Lauge ca. 2/3 ihres Kupfergehaltes; das entsprechend frei werdende Anion (SO_4) besorgt im Anodenraume die Wiederbildung der Ferrisulfatlösung, die vermöge ihrer spezifischen Schwere zu Boden sinkt, zuerst abgehebert und den Lösevorrichtungen wieder zugeführt wird.

Der Prozess arbeitet mit 0,7 Volt Elektrodenspannung und der Stromdichte von 15 Amp. pro Quadratmeter.

Neuerdings sind die Apparate wesentlich verändert worden.

Das Auslaugen der Erze wird in rinnenförmigen, mit Bleiblech ausgekleideten Holzkästen von 4,5 m Länge, 0,75 m Breite und 1 m Höhe vorgenommen, in deren unterem Teile zwei horizontal liegende, mit Bleiblech überzogene, vierkantige Stahlrohre mit hölzernen Schaufeln als Rührer dienen. Lagerung und Antrieb der Rohre befinden sich ausserhalb des Kastens; oberhalb der Schaufelachsen ist ein Bleirohr

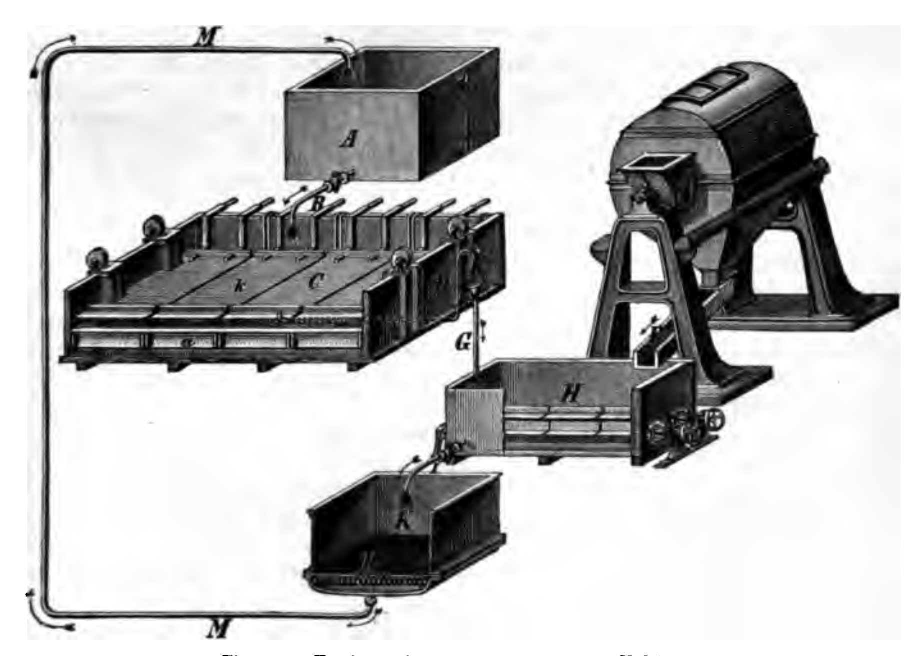


Fig. 237. Kupfergewinnung nach Siemens & Halske.

gelagert zur eventuellen Erwärmung der Lauge. Zur Erschöpfung der Erze bis auf 0,1 bis 0,5% Kupfer sollen ca. 10 Stunden erforderlich sein.

Die Anoden bestehen aus homogenen, runden Kohlestäben, welche in eigentümlicher Weise präpariert zu je 109 Stück durch gut isolierte Bleiumgüsse zu einem Systeme von 1,6 m Länge und 0,405 m Breite miteinander verbunden sind. Die Stromzuführung erfolgt durch an einem Ende der Bleiumgüsse angegossene Bleistreifen (Fig. 233). Die Einrichtung der Bäder zeigt Fig. 236 [1]).

Eine Zusammenstellung aller zur Ausführung des Verfahrens notwendigen Apparate zeigt Fig. 237 [1]).

b) Das Verfahren von Höpfner [2]).

Die Erze (Schwefelkupfer) werden mit heisser Kupferchloridlösung in rotierenden Trommeln ausgelaugt, wobei sich Kupferchlorür bildet,

---

[1]) Nach Schnabel, Handb. der Metallhüttenkunde. Springer, Berlin 1894.
[2]) D.R.P. Nr. 53782 vom 2. März 1888.

welches durch Chlornatrium oder Chlorcalcium in Lösung gebracht wird; diese Lauge, welche 150 g Kupfer im Liter aufnehmen kann, fliesst an einer Reihe aus Kupferblech bestehender Kathoden vorüber, während sie auch gleichzeitig an den durch Diaphragmen abgesonderten Kohleanoden vorbeigeführt wird. Im Kathodenraume wird das Kupferchlorür in Kupfer und Chlor zerlegt; ersteres schlägt sich auf den Kathoden nieder, letzteres wandert zur Anode und oxydiert hier das Kupferchlorür zu Kupferchlorid, wodurch eine gewisse elektrische Energie erzeugt wird, die die an der Kathode zur Geltung kommende elektromotorische Gegenkraft zum Teil aufheben wird. Letztere giebt Höpfner zu 1,8 Volt, die durch Bildung des Chlorids aus Chlorür entstehende Energie zu 1 Volt an, so dass die Elektrolyse mit einer Polspannung von 0,8 Volt vor sich gehen soll. Dabei soll durch eine Pferdekraft bei genügender Anzahl von Bädern und 10% Stromverlust in 24 Stunden 43,9 kg Kupfer niedergeschlagen werden.

Die Laugen verlassen den Kathodenraum fast kupferfrei.

Etwa vorhandenes Silber wird bei der Auslaugung der Erze ebenfalls in Lösung gebracht und wird zweckmässig, ebenso wie Arsen, Antimon, Wismut, Eisen etc. vor der Elektrolyse der Flüssigkeit durch Zusatz von Kupferoxyd, Kalk od. dergl. ausgefällt.

Nach Siemens & Halske haben sich Diaphragmen in den Kupferbädern nicht bewährt [1]).

Die ausgelaugten Erze werden auf einem Nutschfilter abgesaugt. Dasselbe besteht aus einem offenen Oberkasten und einem geschlossenen Unterkasten, beide mit Blei ausgeschlagen und voneinander getrennt durch ein Siebblech mit darauf gespanntem Filtertuche; der untere Kasten kann mit einer Luftpumpe verbunden und evacuiert werden. Der ganze Apparat ist auf einem Untergestell drehbar gelagert, so dass das erschöpfte Erz ausgekippt werden kann.

Die im unteren Filterraume angesammelten Laugen werden in die Bäder geleitet, flache Holzkästen, welche innen mit asphaltierten Juteleinen ausgeschlagen sind; auf ihrem Boden liegen die Anoden und in bestimmter Entfernung darüber ein Leinwandfilter in Holzrahmen, welches den darüber befindlichen Kathodenraum abteilt. Als Kathoden dienen auf der unteren Seite mit Kupferblech ausgeschlagene Holzplatten. Der Elektrolyt im Kathodenraum wird in steter Bewegung gehalten.

Im Anschlusse an dieses Verfahren haben Coehn und Lenz [2]) Versuche zur Elektrolyse von Kupferchlorürlaugen ohne Diaphragma angestellt und sind dabei schliesslich zu folgenden Resultaten gelangt. Als Zelle dient ein hoher Trog mit einer Zuflussleitung für das Kupferchlorür und einem Heberrohr zum Fortschaffen des Kupferchlorides, welches sich während der Elektrolyse bildet. Die Kupferkathode reicht etwa bis in die Mitte der Zelle, während die Kohleanode bis zum Boden derselben geführt ist. Während der Elektrolyse trennt sich die Flüssigkeit bald in zwei scharf begrenzte Schichten, deren untere aus

[1]) Jensch, Chem. Ztg. 1894, p. 1906, spricht über die mit dem Verfahren auf der Schwarzenberger Hütte im sächsischen Erzgebirge gemachten Erfahrungen.

[2]) Coehn und Lenz, Zeitschr. f. Elektroch. 2, p. 25.

einer Kupferchlorid-, deren obere aus Kupferchlorürlösung besteht. Man kann sich den Prozess durch die Formeln erklären:

$$1.\ Cu^2Cl^2 = 2\,Cu + Cl^2,$$

$$2.\ Cu^2Cl^2 + Cl^2 = 2\,CuCl^2.$$

Das Kupfer schlägt sich auf der Kathode nieder, Chlor geht zur Anode und erzeugt hier Kupferchlorid, welches an der Elektrode herabsinkt.

Die Kathode ist kurz gewählt, weil es sich herausgestellt hat, dass das im unteren Teile der Zelle auf ihr niedergeschlagene Kupfer durch die Chloridlösung wieder aufgelöst wird.

Als zulässige Grenze der Stromdichte wurde pro Quadratmeter 20 Amp. gefunden; wichtig ist die Konzentration der Lösung.

Durch Herausheben und Wiedereinsenken der Kathode findet kein Emporsteigen des Chlorides statt.

Nach Höpfner [1]) erhält man eisenfreie Kupferchlorürlaugen für die Elektrolyse durch Zusatz von Alkalien, alkalischen Erden oder deren Carbonaten, worauf der entstandene Niederschlag, etwa durch Filtration, von der klaren Flüssigkeit getrennt, letztere angesäuert und mit Hilfe von Sauerstoff oxydiert wird, oder aber durch Behandeln der neutralen eisenhaltigen Lauge mit Sauerstoff oder Luft oder Kupferoxychlorür; hierbei fällt Eisenoxyd aus, und die äquivalente Menge Kupferchlorür wird in Kupferchlorid übergeführt:

$$2\,Cu^2Cl^2 + 2\,FeCl^2 + 3\,O = 4\,CuCl^2 + Fe^2O^3.$$

Höpfner ist auch ein Verfahren patentiert [2]) worden, um aus geschwefelten Erzen Chlorür herzustellen. Danach werden die gemahlenen, schwefelkupferhaltigen Erze und Hüttenprodukte durch eine erwärmte Lösung von Chlorcalcium-Kupferchloridlauge von ihren Kupfergehalten befreit. Diese entstehende Kupferchlorürlauge wird von dem Erze getrennt und darauf von mitaufgelöstem Silber, Wismut, Eisen, sowie von Arsen, Antimon, Blei u. dergl. durch Kupfer, Kupferoxydul, Kupferoxydulcarbonat bezw. Kupferoxychlorür, Sauerstoff oder aber durch Alkalien, alkalische Erden oder deren Carbonate oder Sulfide möglichst befreit.

Die erhaltene reine Kupferchlorürlauge wird sodann geteilt; die eine Portion wird mit Alkalien oder deren Carbonaten, oder aber mit Aetzkalk behandelt, so dass alles Kupfer oder aber nur ein Teil desselben in Form von Kupferoxydul ausgefällt wird. Sollte dieser Niederschlag noch Blei bezw. Arsen oder Antimon enthalten, so können diese Verunreinigungen leicht, z. B. durch Alkalilösungen, daraus entfernt werden.

Der Kupfergehalt der anderen Laugenportion wird in Kupferchlorid verwandelt. Dies geschieht durch Einwirkung von Säuren unter dem Einfluss von Luft oder Sauerstoff, oder auch durch Einwirkung von Chlor. Besonders vorteilhaft und billig ist für diesen Zweck die Verwendung von schwefliger Säure, welche sich dabei in der Lauge zu Schwefelsäure oxydiert, welch letztere durch Chlorcalcium unter Bildung von Salzsäure wieder ausgefällt wird.

---

[1]) D.R.P. Nr. 67 925.

[2]) D.R.P. Nr. 73 179; s. auch D.R.P. Nr. 53 782.

Den Vorgang veranschaulichen folgende Formeln:

$$2\,CuCl^2 + 2\,CuS = 2\,Cu^2Cl^2 + 2\,S,$$

$$2\,Cu^2Cl^2 + CaO = Cu^2O + Cu^2Cl^2 + CaCl^2,$$

$$Cu^2Cl^2 + SO^2 + 2\,O + H^2O = Cu^2Cl^2O + H^2SO^4,$$

$$Cu^2Cl^2O + H^2SO^4 + CaCl^2 = 2\,CuCl^2 + H^2O + CaSO^4,$$

$$2\,CuCl^2 + 2\,CuS = 2\,Cu^2Cl^2 + 2\,S.$$

Unzweifelhaft hat die Gewinnung des Kupfers aus dem Chlorüre viele Vorzüge im Vergleich zu anderen Darstellungsweisen; die Schwierigkeit der Durchführung des Verfahrens liegt auch weniger auf elektrolytischem Gebiete, als vielmehr in der noch unzweckmässigen, nur mangelhaft erprobten Apparatur des Auslaugesystems und der daher zu langsam erfolgenden Entkupferung der Erze.

Interessant sind in dieser Beziehung die Betriebsversuche in der Schwarzenberger Hütte im Erzgebirge über das geeignetste Holz für die Auslaugegefässe, die mit pitch-pine und mit härtester oberbayrischer Kiefer angestellt wurden, und bei denen die letztere den entschiedenen Sieg davontrug [1].

2. Die Gewinnung des Kupfers aus Steinen.

Benutzt man Kupferstein als Anode des Stromkreises, als Elektrolyt eine saure Lösung von Kupfervitriol und als Kathode Kupferblech, so lässt sich durch den Strom das Kupfer an der Kathode abscheiden, während der Schwefel an der Anode zurückbleibt, das Eisen aber als Ferrisulfat in den Elektrolyten übergeht. Durch die bei der Auflösung des Kupfers und Eisens an der Anode erzeugte Energie wird die infolge der Zersetzung des Kupfersulfates entstandene elektromotorische Gegenkraft teilweise vernichtet.

Darauf beruht ein Verfahren von Eugenio Marchese, Ingenieur bei der „Società Anonima di Miniere, di Rame e di Elettro-Metallurgia" in Genua, das Kupfer aus Steinen in reinem Zustande abzuscheiden und die Rückstände wie Silber, Blei zu gewinnen.

Das Prinzip des Verfahrens ist folgendes: Der Kupferstein wird geröstet und in Platten gegossen als Anode verwendet; als Kathode dient ein dünnes Kupferblech. Den Elektrolyten gewinnt man durch Auslaugen eines anderen Teiles des gerösteten Steins mit verdünnter Schwefelsäure; er besteht wesentlich aus einer Lösung von Kupfersulfat und Ferrosulfat. Bei der Elektrolyse

$$CuSO^4 = Cu + (SO^4)$$

$$2\,FeSO^4 + (SO^4) = Fe^2(SO^4)^3$$

geht das Ferro- in Ferrisulfat über; die Lauge wird dann zum Lösen von Stein verwendet und dadurch wieder Ferrosulfat zurückerhalten, während im Stein vorhandenes Cu^2S und Cu^2O zu $CuSO^4$ oxydiert werden. Es entsteht so, wie bei dem Prozesse von Siemens & Halske, ein Kreislauf, bei welchem das Eisen die Rolle des Sauerstoff-

[1] E. Jensch, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 153.

überträgers spielt. Hat die Lösung so viel Eisensalze aufgenommen, dass Kupfersulfat nicht mehr gelöst wird, so lässt man dieselbe ab, entkupfert sie durch Schwefelwasserstoff oder Cementation und verarbeitet sie dann auf Eisenvitriol oder auf Schwefelsäure.

Das Verfahren ist versuchsweise von der „Aktiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikation zu Stolberg und in Westfalen" eingeführt und über die dort gewonnenen Betriebsergebnisse von Dr. Ernst Cohen[1]) berichtet worden. Dieser Mitteilung sind die folgenden Angaben entnommen.

Man verfügte über Kupferstein von drei verschiedenen Konzentrationen; sie enthielten

Konz. I	II	III
7—8 %	15—20 %	ca. 50 % Cu.

Von diesen konnte der zweite direkt zur Herstellung von Anoden verwendet werden; der erste wurde durch Rösten und Zusammenschmelzen mit kieselsäurehaltigen Stoffen angereichert, und der dritte fand seine Verwendung zur Herstellung von Laugen.

Die Anodensteine hatten im Durchschnitt folgende Zusammensetzung:

Cu	15—16 %
Pb	14 „
Fe	41—42 „
S	25 „
Ag	0,050 „

Die Dimensionen der Anoden waren 80 cm Höhe, 80 cm Breite und 4 mm Dicke.

Hergestellt wurden sie in der Art, dass man den geschmolzenen Stein aus dem Ofen in einen grossen, eisernen Bottich fliessen liess, aus dem man ihn mit eisernen Löffeln in eiserne Formen schöpfte. Zum Zwecke der durchaus notwendigen, langsamen Abkühlung waren die Formen in die Erde eingelassen. Zur Zuleitung des Stromes ward beim Guss ein Kupferstreifen von 2 cm Breite und 3 mm Dicke in die Platte hineingesteckt, der ungefähr bis zur Mitte reichte. Derselbe war ausserhalb des Bades umgebogen und an der Hauptleitung, die aus einer Kupferstange von 3 cm Durchmesser bestand, mit einer Klemmschraube befestigt. Um ein Reissen der je 125 kg schweren Anoden zu verhüten, waren dieselben auf zwei Holzleisten gestützt, die unten das Bad entlang gezogen waren.

Die Kathoden bestanden aus Kupferblechen von 80 cm Höhe, 80 cm Breite und 1 mm Dicke. An dieselben waren oben vier Kupferstreifen von 2 cm Breite vernietet, die an einem Querstreifen, welcher an einer quer über das Bad gelegten Holzleiste entlang lief, befestigt waren. Dieser führte zur Hauptleitung, die ebenso wie diejenige der Anoden beschaffen war.

Die zu zersetzende Lösung wurde durch Auslaugen des Steines III mittelst verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Dieselbe enthielt beim Eintritt in die Bäder im Liter ca. 27 bis 28 g Kupfer und ca. 15 g Eisen.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1894, 1, p. 50.

Die Anlage, welche im stande sein sollte, in 24 Stunden 500 bis 600 kg Kupfer auszubringen, bestand aus 56 Bädern, verbleiten Holzbottichen von 2 m 20 cm Länge, 1 m Höhe und 1 m Breite, welche terrassenförmig aufgestellt waren; vom Grunde eines jeden Bassins führte ein Rohr von 5 cm lichter Weite über den Rand des nächst tiefer stehenden, so dass die Flüssigkeit kontinuierlich in Bewegung war.

In jedem Bade befanden sich 15 Anoden und 16 Kathoden, in der Weise geordnet, dass je eine Kathode Anfang und Ende bildete, im übrigen Anoden und Kathoden abwechselten. Die Entfernung der Elektroden voneinander betrug je 5 cm.

Die elektrische Kraft lieferten zwei Dynamos von Siemens & Halske, welche bei 700 resp. 800 Touren 430 Amp. bei einer Spannung von 35 Volt ergaben. Die Stromdichte in jedem Bade betrug 30 Amp. pro Quadratmeter, die Spannung 1 Volt.

Die Rentabilität der elektrischen Kupfergewinnung begründet Marchese in folgender Weise. Er legt einen Stein zu Grunde mit der Zusammensetzung

Cu	15—20 %
Pb	14 „
Ag	0,05 „

Aus einer Tonne Rohstein erhält er

150 kg	Kupfer à 1,3 Fr.	= 195 Fr.
140 „	Blei à 0,25 Fr.	= 35 „
0,5 „	Silber à 180 Fr.	= 90 „
	Sa.	320 Fr.

Im Verkaufe erzielte der Stein, da nur sein Kupfer bezahlt wurde, pro Tonne 112,50 Fr., woraus sich für die Tonne Stein ein Gewinn von 207,50 Fr., auf die Tonne Kupfer ein solcher von 1383,33 Fr. ergiebt.

Ferner berechnet er die Verzinsung, die das in den Bädern festgelegte Kupfer erfährt. Indem er 20 Anoden à 125 kg in jedem Bade und 58 Bäder annimmt, erhält er 145 t Anodenmaterial, welche einen Wert von rund 14500 Fr. repräsentieren. Da aber die Anoden ihr Kupfer allmählich verlieren, so nimmt er als Durchschnitt die Hälfte als stets im Bade befindlich an = 8000 Fr.

An den Kathoden würde man täglich 580 kg in 58 Bädern produzieren. Da drei Monate nötig wären, um die Kupferkathode von der Dicke 0 auf die im Handelsverkehr übliche zu bringen, so stecken in den Bädern, indem auch hier die Hälfte als stets im Bade befindlich angenommen wird, 26100 kg Kupfer im Werte von 32000 Fr. Der Kupfergehalt der Lösung ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Demnach müssten also bei einer Produktion von 210 t jährlich 40000 Fr. an Kupfer in die Anlage gesteckt werden.

Da das elektrolytisch gewonnene Kupfer aber chemisch rein ist (zwei Analysen ergaben 99,98 bezw. 99,92 % Cu), würden für die Tonne 125 bis 140 Fr. mehr gezahlt werden als für das auf dem sonst [illegible]hen Wege erhaltene. Bei einer Produktion von 210 t würde sich

hierauf [illegible] Kupfer [illegible]
[illegible] Verhältnis [illegible]

[illegible] Anfang [illegible] Bauer [illegible] das [illegible] Kupfer [illegible]. Nach wenigen Tagen [illegible] — [illegible] — [illegible] Elektrolyse wurde [illegible] Schwefelsäure [illegible] Anoden [illegible] Zutritt der Elektrolyten zum Metalle [illegible] Anoden durch das Herauslösen von Kupfer und Eisen [illegible] Kurzschlüsse [illegible] machte sich ein stark- [illegible] Bildung [illegible] superoxyd zurückgeführt wurde.

Eine Abänderung der Versuche wurde [illegible], dass statt der [illegible] eingehängt wurden [illegible] Resultate waren gut, das Kupfer [illegible] machte sich [illegible] Lösung [illegible] Schwefelsäure [illegible] Kupferstein [illegible] Salz aufgenommen [illegible] wurden [illegible] Bade auskrystallisierten.

Auf anderen Werken wurden auch Versuche mit Kupferstein [illegible] gemacht.

[illegible] Anoden wurde [illegible] angewandt, welche [illegible] Kathoden [illegible] Strom [illegible] Bewegung [illegible]

[illegible] Bauer [illegible] durch [illegible]

2. Die Gewinnung des Kupfers aus [illegible]

[illegible]

Das Verfahren beruht darauf, dass bei Verwendung der in geeignete Platten gegossenen Legierung als Anoden des Stromkreises, einer sauren Kupfervitriollösung als Elektrolyten, von Kupferblechen als Kathoden des Stromkreises und bei Anwendung einer geeigneten Stromdichte das Kupfer der Anode aufgelöst und an der Kathode niedergeschlagen wird, während Silber, Gold und andere Metalle an der Anode zurückbleiben und als Schlamm auf den Boden des Bades fallen.

Das Innehalten der richtigen Stromdichte von 20 bis 30 Amp. pro Quadratmeter ist der wichtigste Faktor zum Gelingen des Verfahrens. Wird dieselbe zu gross, so werden alle Metalle der Anode gelöst und auf der Kathode niedergeschlagen; sinkt sie unter ein gewisses Mass, so schlägt Kupferoxydul eventuell sogar Kupferoxyd sich auf der Kathode nieder.

Unter normalen Verhältnissen löst sich von der Anode ausser Kupfer noch Wismut, Zinn, Arsen, Antimon, Blei, Eisen, Zink, Nickel, Kobalt; von diesen werden im Bade gefällt: Wismut als basisches Sulfat; Arsen — nachdem die Lösung gesättigt ist — als arsenigsaures Salz; Antimon als basisches Sulfat; Blei als Sulfat; die anderen Metalle bleiben bei den für die Abscheidung des Kupfers verwendeten Stromdichten in Lösung. Nicht angegriffen werden von Bestandteilen der Anode Kupferoxydul — das nur allmählich in Lösung geht —, Schwefelkupfer, Silber, Platin und Gold [1]), die als Schlamm gewonnen werden, zu welchem Zwecke man die Anoden häufig mit Mousselinhüllen überzieht.

Die von der Anode in den Elektrolyten gelangenden Metalle äussern z. T. einen Einfluss auf die Beschaffenheit des abgeschiedenen Kupfers. So wirkt z. B. Zinn entschieden vorteilhaft, indem es Knospenbildung am Kathodenkupfer verhindert.

In der Anode vorhandene antimonsaure Salze gehen als Nichtleiter des Stromes zuerst in den Schlamm über, werden aber von der Säure des Bades unter Abscheidung von Antimonsäure langsam zersetzt; die Basen, welche mit der Antimonsäure verbunden waren, bewirken eine Neutralisation der Lauge. So lange dieselbe sauer ist und reich an Kupfer, geht, selbst wenn sie mit Antimonverbindungen gesättigt ist, kein Antimon an die Kathode, höchstens kann sich etwas basisches Salz mechanisch an derselben ablagern. Ist dagegen die Lauge nur schwach sauer oder gar neutral, oder ist sie sehr arm an Kupfer, so schlägt sich an der Kathode auch Antimon nieder und bedingt eine wachsende Sprödigkeit des Niederschlages. Es geht daraus hervor, dass die Lauge stets sauer zu erhalten ist, was man durch zeitweises Aufgeben von Schwefelsäure herbeiführt, und dass man für Ersatz des abgeschiedenen Kupfers Sorge zu tragen hat.

Die Abscheidung des Antimons bei Neutralwerden der Laugen ist nicht die einzige dadurch hervorgerufene Störung des Prozesses; der Widerstand der Lauge wächst und die Badspannung nimmt zu, was zur Folge hat, dass ausser Antimon auch Arsen und Zinn in den Kathodenniederschlag eingehen, und dass es zur Abscheidung von Kupferoxydul kommen kann.

---

[1]) Cf. Kiliani, Berg- u. Hüttenmännische Ztg. 1885, p. 249.

[illegible] Notwendigkeit [illegible] Länge [illegible] Erzielung einer [illegible] gleichmässigen Zusammensetzung derselben.

[illegible] Stromdichte [illegible] Quadratmeter [illegible] Maschine [illegible] Spannung [illegible] geringe [illegible] Widerstandserhöhung [illegible] Maschine [illegible] grosse [illegible] Spannung [illegible] geringer Stromstärke [illegible]

[illegible] Stromstärke [illegible] Bäder [illegible] niedriger Stromstärke [illegible] grössere Zahl derselben [illegible]

[illegible] nachstehende Tabelle zeigt [illegible] Dynamomaschinen [illegible] Werke [illegible]

[illegible]

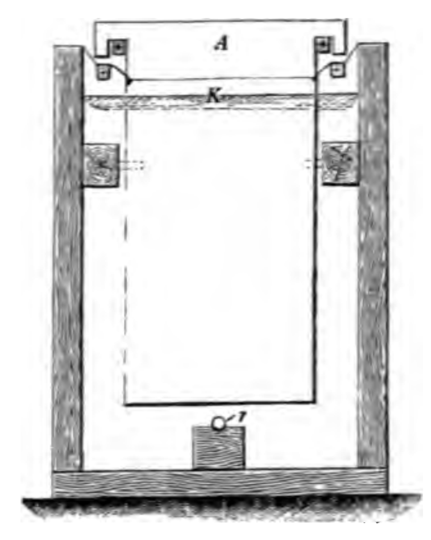


Fig. 238.
Zelle zur Kupfergewinnung aus Legierungen.

Die Anoden werden so in gusseiserne Formen gegossen, dass sie an den zwei oberen Ecken Ohren erhalten, vermittelst deren sie an den Anodenleitungsstangen aufgehängt werden. Sie besitzen in Oker eine Länge von 1 m, eine Breite von 0,5 m und eine Dicke von 15 mm.

Die Kathodenbleche bestehen aus Elektrolytkupfer und besitzen nur eine sehr geringe Dicke, herunter bis zu 0,3 mm; sie werden, um den Kupferniederschlag in Plattenform leicht herunterziehen zu können, mit Petroläther bestrichen, und ihre Ränder mit Paraffin überzogen. Sie werden an den Kathodenleitstangen mit Hilfe von Kupferblechstreifen von ca. 2 mm Dicke und 2 cm Breite, welche auch an die Bleche angenietet sein können, aufgehängt. Die Verbindungsstellen müssen über dem Flüssigkeitsspiegel liegen oder durch einen Paraffinüberzug gegen die Einwirkung der Flüssigkeit geschützt sein.

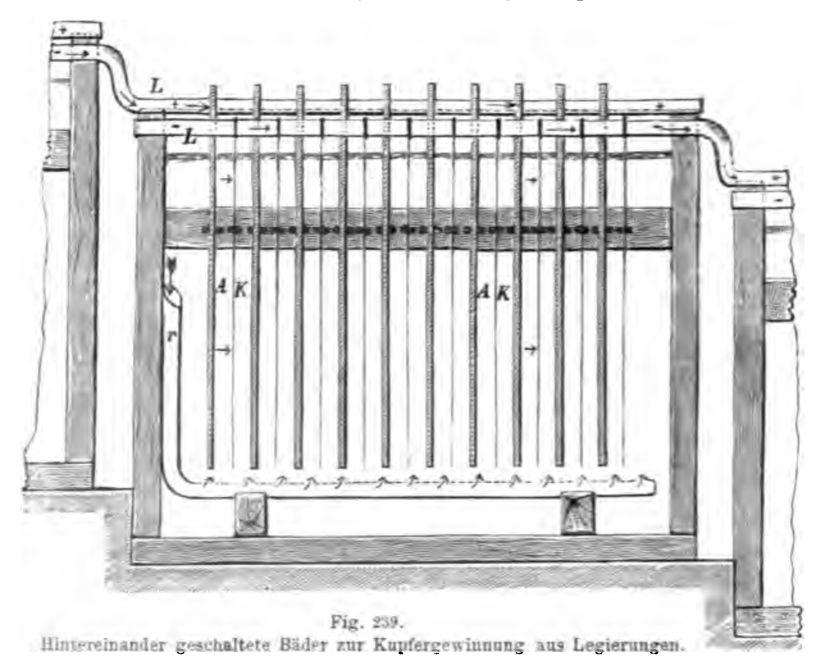


Fig. 239.
Hintereinander geschaltete Bäder zur Kupfergewinnung aus Legierungen.

Für den Abstand der Elektroden voneinander sind 5 cm am geeignetsten befunden worden.

Eine eigenartige Anordnung der Elektroden (Hintereinander-

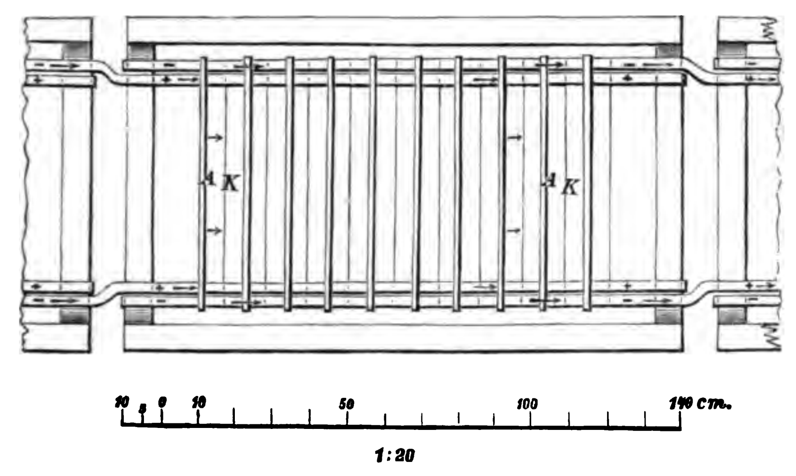


Fig. 240. Hintereinander geschaltete Bäder zur Kupfergewinnung aus Legierungen.

schaltung in den Bädern) hat Schnabel (l. c.) auf den Anaconda-Werken in Montana gesehen [1]).

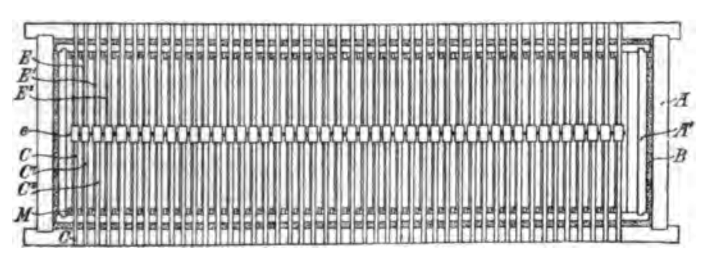


Fig. 241. Badeinrichtung zur Kupfergewinnung aus Legierungen auf den Anaconda-Werken in Montana.

Die erste Anode und die letzte Kathode eines jeden Bades sind für sich aufgehängt, während die zwischen denselben befindlichen Elek-

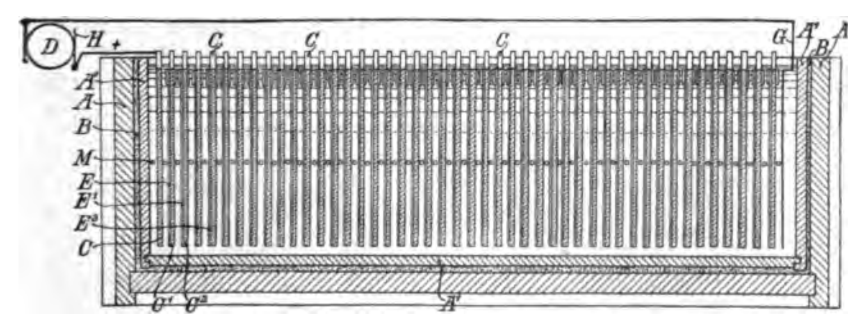


Fig. 242. Badeinrichtung und Verbindung mit der Stromquelle.

troden zu voneinander unabhängigen Paaren vereinigt sind. Jedes dieser Paare besteht aus einer Kathodenplatte und einer Anodenplatte,

[1]) O. Stahlmann, Amer. Pat. Nr. 467 350 u. Nr. 467 484 v. 19. Jan. 1892.

deren einander zugekehrte Oberflächen durch eine Isolierschicht von Glas, Asbest oder Luft voneinander getrennt sind, während sie andererseits durch Schrauben oder Drähte von Kupfer leitend miteinander ver-

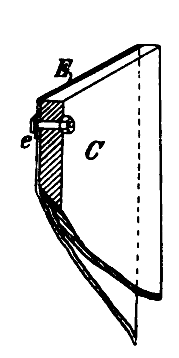


Fig. 243. Verbindung einer Kathoden- und einer Anodenplatte durch Kupferbogen.

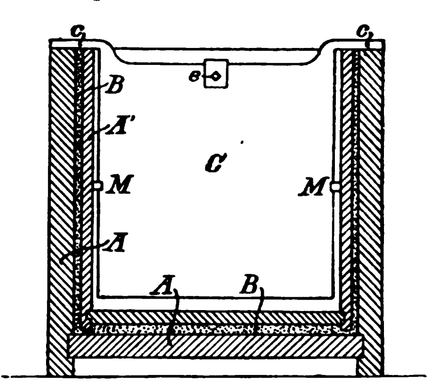


Fig. 244. Anodenplatte.

bunden sind. Der Strom geht zuerst zur ersten für sich aufgehängten Kathode, tritt dann durch den Elektrolyten nach der Kathode des ersten Elektrodenpaares, von dieser zur Anode desselben, gelangt weiter in derselben Weise zum zweiten, zum ... n^ten Paare und endlich an die selbständig für sich aufgehängte letzte Kathode am Ende des Bades. Von hier aus geht der Strom bei hintereinander geschalteten Bädern nach der ersten Anode des folgenden Bades, während er bei parallel geschalteten Bädern nach dem negativen Pole der Dynamomaschinen zurückkehrt.

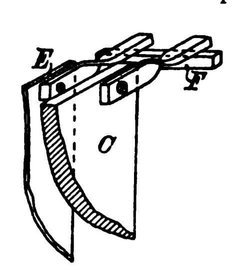


Fig. 245. Verbindung einer Kathoden- und einer Anodenplatte durch Kupferstangen u. Kupferplatten.

Die Fig. 241 bis 247 zeigen die Einrichtung. A A′ sind zwei ineinander gesteckte Holzkästen, welche das Bad bilden. Der Zwischenraum zwischen beiden Kästen ist mit einem Materiale, welches das Durchdringen des Elektrolyten verhindert, wie Asphalt oder Cement ausgefüllt. C C^1 C^2 u. s. f. sind die an den Ohren c aufgehängten Anodenplatten. Die Ohren

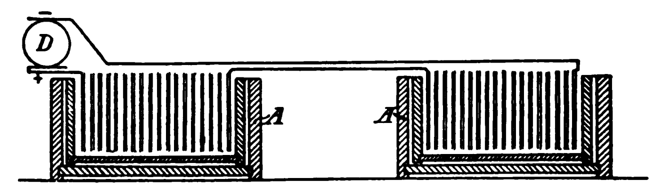


Fig. 246. Verbindung bei Hintereinanderschaltung der Bäder.

liegen entweder unmittelbar auf den langen Seitenwänden des Bades oder auf Kautschuk oder Holzlatten oder irgend einem sonstigen, nicht leitenden Stoffe. E E^1 E^2 sind die aus Kupferblech hergestellten Kathodenplatten, welche gleichfalls in dem Bade bezw. Elektrolyten hängen.

D ist die Dynamomaschine. Die erste Anode C ist durch die Leitstange H mit dem positiven Pole derselben verbunden. Die erste

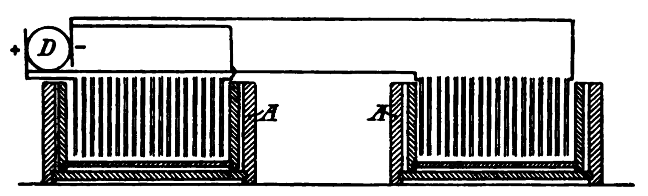


Fig. 247. Verbindung bei Parallelschaltung der Bäder.

Kathodenplatte E ist mit der Anodenplatte C′ entweder durch kupferne Bolzen e (Fig. 243) oder durch Kupferstangen F und Kupferplatten

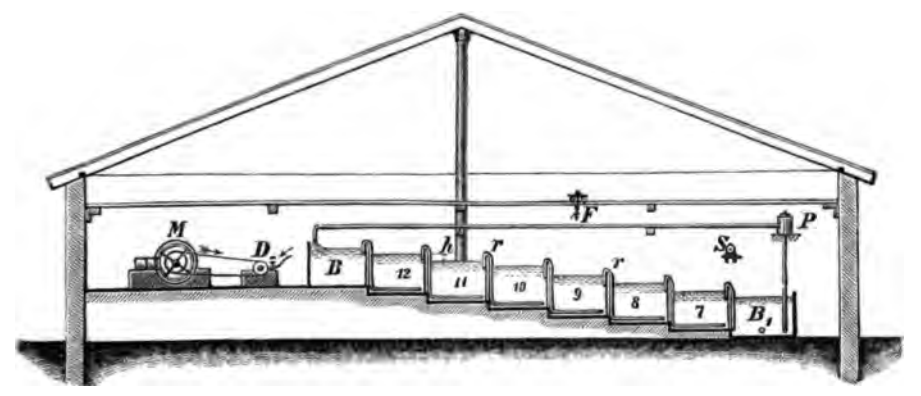


Fig. 248. Anlage zur Kupfergewinnung aus Legierungen.

(Fig. 245) leitend verbunden. Zwischen beiden Platten befindet sich ein kleiner Zwischenraum.

Die zweite Kathodenplatte E′ ist mit der dritten Anodenplatte C² in der nämlichen Weise verbunden.

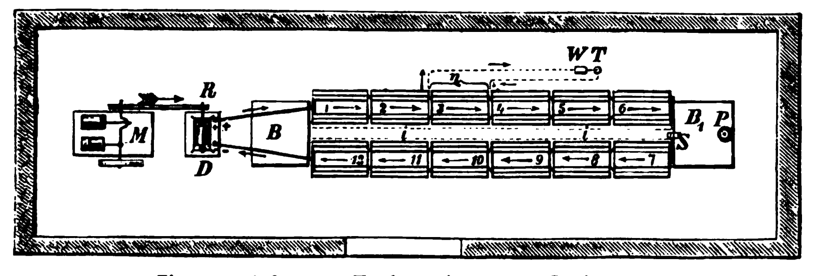


Fig. 249. Anlage zur Kupfergewinnung aus Legierungen.

In gleicher Weise sind die sämtlichen folgenden Kathoden- und Anodenplatten zu Paaren verbunden, bis auf die letzte Kathodenplatte, welche für sich allein hängt und durch die negative Leitstange G mit dem negativen Pole des Dynamos verbunden ist. Die einzelnen Platten-

paare sind durch Knöpfe von Glas oder Porzellan, welche an den inneren langen Seiten der Bäder passend befestigt sind, voneinander getrennt.

Die beiden Fig. 248 und 249 zeigen die Einrichtung einer ganzen Anlage zur elektrolytischen Kupfergewinnung, die ohne Erläuterung klar ist.

Die Gesamtanlage der Anaconda-Werke ist auf eine Tagesproduktion von 50 Tonnen Reinkupfer berechnet. Die Raffinationskosten werden von der Direktion (H. Thofern) zu 0,57 Mark per Kilogramm angegeben.

Auf Grund der sehr befriedigenden Resultate beabsichtigt die Gesellschaft, eine zweite grosse Anlage zu Great Falls in Montana einzurichten [1]).

Nach Fuhrmann [2]) ist die elektrolytische Kupfergewinnung nirgends so fast durchweg in Anwendung wie in Nordamerika; das spezifisch amerikanische Verfahren arbeitet mit geringeren Spannungen aber weit grösseren Stromstärken als die europäischen Methoden, weshalb die Leitungen sehr kräftig sind. Die Stromintensität misst für 1 qm 100 bis 160 Amp. und beträgt demnach das Mehrfache der in Deutschland gebräuchlichen. Die Auflösung und Abscheidung des Kupfers geht deshalb viel schneller vor sich. Infolge dieser Beschleunigung ist der Kupferniederschlag auf der Kathode nicht so gleichförmig und feinkörnig, wie in unseren Anlagen; es bilden sich warzenförmige, kleinere und grössere Auswüchse, welche öfters Lauge einschliessen, aus der sich Kupfersulfat niederschlägt. Deshalb muss das amerikanische elektrolytische Kupfer geschmolzen und nachraffiniert werden, während das langsamer erzeugte europäische Metall so wie es aus der Anstalt kommt verkauft wird, und als solches einen Vorzugspreis gegen andere Sorten bedingt.

Hier anzufügen ist noch die Besprechung des

Elmore-Verfahrens

zur Herstellung nahtloser Kupferröhren, indem dasselbe ebenfalls Kupfer von anderen Metallen, namentlich auch von Gold und Silber scheidet, die als Nebenprodukte gewonnen werden [3]).

Es dient dazu ein Rohkupfer mit 94 bis 96 % Feingehalt, welches in Flammöfen von 4 bis 5 t Fassung eingeschmolzen und in flüssigem Zustande in ein unmittelbar vor dem Stichloche angebrachtes grosses bis zum Rande mit Wasser gefülltes Gefäss abgelassen und dadurch gekörnt wird. So kommt es in ausgepichte Holzbottiche von 4 bis 7 m Länge und 1 bis 2 m Breite in solcher Menge, dass es am Boden eines jeden Bottichs eine Schicht von 20 cm Stärke bildet; darauf kommt eine 3 % Schwefelsäure haltende Kupferlösung. Ein 3 cm über den Kupfergranalien in Glaslagern ruhender eiserner oder besser kupferner Cylinder (Dorn) wird in ständige Umdrehung versetzt. Die Kupfergranalien werden mit dem positiven Pole der Dynamomaschine ver-

[1]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1. p. 362.

[2]) Zeitschr. f. Bergb. 1894, p. 286. — Zeitschr. f. angew. Chem. 1895. p. 598.

[3]) Z. deutsch. Ing. 1894. p. 79. — Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. p. 396; s. auch D.R.P. Nr. 77 745 vom 4. März 1894; Engl. Pat. Nr. 8115 vom 24. April 1894.

bunden und bilden die Anode, während der umlaufende Cylinder, mit dem negativen Pole durch Schleifbürsten, welche auf den Dornkopf gesetzt sind, verbunden, als Kathode dient.

Die Bottiche sind in langen Doppelreihen hintereinander geschaltet, so dass der Strom bei der Anode des ersten Bottichs eintritt, in den Dorn übergeht, von dort durch die Schleifbürsten zur Anode des zweiten Bottichs u. s. f., endlich zur Maschine zurückkehrt.

Zwischen je zwei Bottichreihen ist eine Welle angebracht, welche durch Riemen und Ewardsche Gelenkketten die Dorne antreibt. Zwischen den Bottichen jeder Reihe liegen gusseiserne Gleitschienen, welche so lang sind wie die Bottiche und je einen parallel zur Längsachse der Bottiche verschiebbaren Schlitten tragen. Die Schlitten werden durch eine von Kegelrädern angetriebene Schraubenspindel verschoben; die Umkehrung der Bewegungsrichtung wird durch einen selbstthätigen Mechanismus besorgt; diese Umsteuerung ist nur am äussersten Schlitten jeder Reihe angebracht, die übrigen werden durch einfache Verkuppelung mit dem ersten hin- und herbewegt.

Lange, gusseiserne Arme, welche wagerecht über die Bottiche ragen und an den Schlitten festgeschraubt sind, dienen zur Befestigung und Führung eines Glättwerkzeuges. Dieses besteht aus einem prismatischen Achatstücke, welches durch elastischen Druck auf das im Entstehen begriffene rotierende Rohr gepresst wird und infolge der hin- und hergehenden Längsverschiebung der Schlitten, ähnlich wie das Werkzeug einer Drehbank, eine Schraubenlinie auf dem Rohre beschreibt. Die Niederschlagsschicht, welche sich bildet in der Zeit, welche der Achat zu einem Hin- und Rückgange benötigt, besitzt eine Dicke von $^{1}/_{300}$ mm.

Das Elmore-Verfahren gestattet die Anwendung einer Stromdichte von 600 Amp. pro Quadratmeter. Da sämtliche Bäder hintereinander geschaltet sind, so bedingt gleiche Stromdichte auch überall gleiche Kathodenfläche. Dies wird dadurch erreicht, dass von kleinen Röhren 2 bis 4 Stück in einen Bottich gelagert oder entsprechende Widerstände eingeschaltet werden.

Die mittlere Stromstärke in einer Reihe von 40 hintereinander geschalteten Bottichen beträgt ca. 800 Amp. und die benötigte Spannung 40 bis 50 Volt.

Unter der Voraussetzung, dass 1 Amp. in 1 Stunde 1,18 g Kupfer abscheidet, beträgt die theoretische Wochenproduktion für einen Bottich $168 \times 1{,}18 \times 800 = 158{,}59$ kg. Bei einer Stromdichte von 200 Amp. pro Quadratmeter Kathodenfläche beträgt die für den Bottich benötigte Gesamtfläche $800 : 200 = 4$ qm. Nimmt man das spezifische Gewicht des Elmore-Kupfers zu 8,95, so ergiebt sich die Dicke der in einer Woche erzeugten Niederschlagsschicht zu 4,46 mm.

Nachdem der Kupferniederschlag die gewünschte Dicke erreicht hat, wird der betreffende Bottich aus dem Stromkreise ausgeschaltet und die Lösung in einen tiefer liegenden Behälter abgelassen, in dem sich alle nicht in Lösung gegangenen Bestandteile der Anode, namentlich auch Gold und Silber, als Schlamm ansammeln.

Das Elmore-Verfahren wird angewendet in Leeds, Dives bei Le Havre und in Schladern a. d. Sieg. Die englische Fabrik ist auf eine Wochenproduktion von 120 t, die französische auf eine solche von 200 t

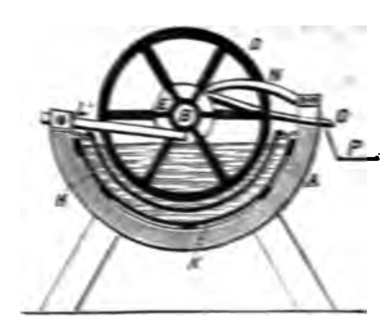
und die deutsche endlich von 30 t Kupfer bemessen; die letztere hat zum Treiben der Dynamos eine Wasserkraft von rund 1000 PS zur Verfügung[1].

Ein Verfahren von Thofern[2], welches denselben Zweck verfolgt, leitet den elektrolytischen Flüssigkeitsstrom unter Druck auf die zu überziehenden Flächen. Der Elektrolyt wird nach dem unteren Teile des Behälters abgezogen, hierauf zu seiner Reinigung und um ihn auf die ursprüngliche Dichte zurückzubringen, in ein Reinigungsgefäss gebracht und von neuem auf die Kathoden geleitet.

Von der Société des Cuivres de France wird die elektrolytische Niederschlagung und gleichzeitige Verdichtung von Kupfer und anderen Metallen auf sich drehenden Walzenkathoden bewirkt, indem diese, die obere auf der unteren ruhend, in dem elektrolytischen Bade angeordnet sind. Der Zunahme des Querschnitts der Kathoden während des Prozesses wird dadurch Rechnung getragen, dass die obere Kathode in nach oben offenen Lagern ruht[3].

Silber, Ag = 107.66.

Die Gewinnung des Silbers auf elektrolytischem Wege schliesst sich eng an die des Goldes an und ist dort gleichzeitig mitbesprochen worden. Hier sei nur ein Verfahren zur Raffination des Silbers von H[illegible], Hinse und Sym[illegible][4] kurz beschrieben.



[illegible] Fig. [illegible] zeigt den hierzu nötigen Apparat im Vertikalschnitt [illegible] Gefässes mit Teilen im Schnitte. A ist das Zersetzungsgefäss, [illegible] W[illegible] S, welche durch die Riemenscheibe B ihren Antrieb erhält, [illegible] Lagern A[illegible]. Die Welle trägt die [illegible] aufgesetzten, aus Segmenten bestehenden metallenen Büchsen E, auf denen [illegible] befestigt sind. In Vertiefungen der letzteren [illegible] Segmenten [illegible] Scheibe und zwar in Kon[illegible] Segmenten der Büchse E die Elektroden eingefügt. Die [illegible] Kupferplatten. Die Anoden G aus [illegible] Elektrodenrahmen ist ein

[1] [illegible]
[2] [illegible]
[3] [illegible]
[4] [illegible]
[5] [illegible]

Kanevassack H oder ein anderer Behälter aus porösem Materiale aufgehängt, während unter jedem Paare der Reihe noch ein weiterer Sack K vorgesehen ist.

Die Metallarme L L' drücken gegen die Büchsen oder Kommutatoren E und vermitteln so die Stromleitung zu und von den Elektroden.

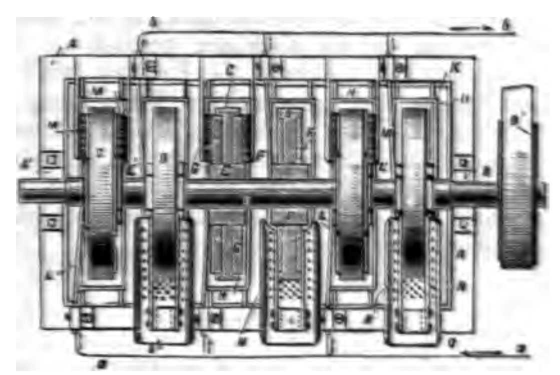


Fig. 250 b. Apparat zur Silberraffination: Grundriss.

Die Bürsten M sollen die Anoden rein halten, während die Abstreicher N das schwammige Silber in die siebartig durchlochten Gerinne O überführen. Von hier aus gleitet das Metall in das Gefäss P.

a bezeichnet die Stromzuleitungen, b die Stromableitungen. Abfallende Metallteile werden während des Betriebes in den Säcken H und K aufgefangen.

Gold, Au = 196,2.

Bei der elektrochemischen Gewinnung von Gold hat man zu unterscheiden:

1. Die Abscheidung des Goldes aus Erzen.
2. Die Abscheidung des Goldes aus Legierungen.

I. Die Abscheidung aus Erzen.

Das wichtigste Verfahren ist das Cyanidverfahren, welches schon 1867 von Rae[1]) vorgeschlagen, aber nicht ausgeführt wurde und wohl in Vergessenheit geriet. Seine Verwertung verdankt es der 1887 von Siemens gemachten Beobachtung, dass Goldanoden, welche in einer Cyanidflüssigkeit standen, an Gewicht verloren.

Das darauf gegründete Verfahren spielt sich in folgender Weise ab. Durch Einwirkung von Natrium — wozu die Hauptmenge des elektrolytisch gewonnenen Natriums verbraucht wird — auf Ferrocyankalium gewinnt man nach Erlenmayer das sog. 100% Cyankalium gemäss der Gleichung

$$K^4FeCy^6 + Na^2 = 4\,KCy\,.\,2\,NaCy + Fe.$$

[1]) Rae, U.S.A.P. Nr. 61866.

Dieses dient zum Auswaschen der Gold führenden Erze, wobei das Gold in Lösung geht und zwar nach der Gleichung [1])

$$4\,Au + 8\,KCy + O^2 + 2\,H^2O = 4\,AuKCy^2 + 4\,KOH.$$

Die Lösung findet danach unter Mitwirkung von Sauerstoff statt, weshalb man einen Zusatz von Oxydationsmitteln wie Ferricyankalium, Natriumsuperoxyd, Chlorkalk u. dergl. vorgeschlagen hat, während von anderer Seite eine Einwirkung von Sauerstoff beim Löseprozess bestritten [2]) wird.

Aus dieser Cyanidlösung wird dann das Gold elektrolytisch auf Bleiplatten niedergeschlagen, das Blei, welches 2 bis 12% Gold enthält, in Barren geschmolzen und durch Abtreiben daraus das Gold gewonnen.

An erster Stelle ist hier über das Verfahren von Siemens & Halske zu berichten, welches auf den Werken der Rand Central Reduction Co., Worcester, Südafrika in Ausübung ist und über welches ausführliche Mitteilungen [3]) vorliegen.

Die Erze, auf welche das Verfahren Anwendung finden soll, müssen frei sein von solchen Bestandteilen, welche Cyankalium zersetzen bezw. diese müssen auf einfache Weise unschädlich gemacht werden können. Solche Bestandteile sind namentlich: freie Schwefelsäure, Ferro- und Ferrisulfat, unedle Metalle und solche Verbindungen derselben, welche sich in Cyankalium lösen.

Sind die schädlichen Beimengungen in Wasser löslich, so laugt man die Erze zur Vorbereitung mit Wasser aus; auch kann dabei Kalk in Anwendung kommen.

Zu beachten ist, dass das Gold nicht in zu groben Körnern, welche sich langsam und unvollkommen lösen, vorhanden, sowie dass der Goldgehalt kein zu hoher sein darf; am besten eignen sich quarzige und pyritische unzersetzte Erze und Amalgamationsrückstände (Tailings) von mittlerem und geringem Goldgehalte in metallischer Form und in feiner Verteilung, die in ein feines Pulver verwandelt sind.

Die Anlage zerfällt in die Extraktionsanlage und die Fällungsanlage.

Die Extraktionsgefässe sind grosse eiserne Behälter von etwa 100 cbm Inhalt. Der Goldsand oder die Tailings werden in dieselben eingefüllt, mit der Cyankaliumlösung in besonderer Weise übergossen und durch eigenartige Rührwerke in Bewegung gesetzt, was aber nicht immer notwendig ist. Nachdem die Lösung des Goldes in genügendem Masse erfolgt ist, wird die Lauge abgelassen und in die Fällungsanlage gebracht, während der ausgelaugte Sand entfernt wird.

Die Konstruktion der Rührwerke ist verschieden, je nachdem sandige oder thonige Rohmaterialien zur Verarbeitung gelangen.

Die Fällungsbottiche sind ebenfalls aus Eisen gefertigt, ausser bei kleinen Anlagen; doch sind sie viel kleiner als die Extraktionsbehälter, sie fassen ca. 20 cbm und sind so gebaut, dass das Gold möglichst vollständig aus der Lauge gewonnen wird, was mit Hilfe

---

[1]) Bragation, Journ. f. pr. Ch. 31, p. 367, und Elsner, Journ. f. pr. Ch. 37, p. 333. — Laurin, Journ. soc. chem. Ind. 1893, p. 511.

[2]) Janin, Zeitschr. Ver. deutsch. Ing. 1893, p. 901.

[3]) Gernet, El. Rev. 1894, p. 1750. — Siemens & Halske, Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1. p. 532. — Chem. Industr. 1895, p. 91.

einer Dynamomaschine auf dünnen Bleiplatten in Form eines fest anhaftenden Pulvers geschieht.

Nach der Fällung wird die entarmte Lauge in die Extraktionsbottiche zurückgebracht, nachdem so viel Cyankalium zugesetzt ist, als zum Ersatze der bei der Extraction und der Fällung entstandenen Verluste nötig ist.

Um bei der Fällung des Goldes eine möglichst grosse Wirkung zu erzielen, ist es nötig, die Flüssigkeit in ständiger Strömung zu erhalten, was dadurch erzielt wird, dass man dieselbe in langsamem, stetigem Strome den Elektroden zuführt. Man erreicht dies dadurch, dass von den Eisenanoden jede zweite auf dem Boden aufsteht und untertaucht, während die zwischenliegenden etwas über den Spiegel der Flüssigkeit emporgezogen sind, so dass die an einer Breitseite aufgegebene Lauge sich in der Längsrichtung der Kästen schlangenförmig durch die so gebildeten Abteilungen hindurchwindet.

Da man durch Verdoppelung der Platten eine bessere Wirkung erzielt, als wenn man die Stromstärke um das Zehnfache erhöht, so giebt man den Elektroden eine sehr grosse Oberfläche; die verwendete Cyankaliumlösung ist sehr verdünnt.

Als Kathoden dienen, wie gesagt, dünne Bleiplatten von ca. 38 mm, die von 2 Eisendrähten gestreckt gehalten werden und an einem leichten Holzrahmen befestigt sind. Der Verbrauch an Blei beträgt 750 kg im Monat. Als Anoden wird Eisen verwendet, obgleich damit Berlinerblau entsteht; aus demselben ist Cyankalium zu regenerieren. Die Anoden haben eine Länge von 2,3 m, eine Breite von 1 m und eine Dicke von 3,2 mm. Sie sind, um Kurzschlüsse durch das Berlinerblau zu verhindern, mit Segeltuch umhüllt und werden behufs Reinigung von Zeit zu Zeit einzeln ohne Betriebsunterbrechung aus den Bädern herausgenommen. Der monatliche Verbrauch an Eisen beträgt ca. 490 kg.

Geeignetes Anodenmaterial war schwierig zu finden; Kohle erwies sich als ungeeignet, da sie dem längeren Einflusse des Stromes nicht zu widerstehen vermochte und bald in ein feines Pulver zerfiel, welches auf das Cyanid einwirkte; ausserdem konnte die äusserst fein verteilte Kohle durch Filtration nicht entfernt werden.

Bei Anwendung von Zink als Anoden bedeckten sich diese bald mit einem weissen Ueberzuge von ferrocyansaurem Zink.

Der verwendete Strom ist sehr schwach; es genügen 0,06 Amp. auf 1 Quadratfuss (engl.); die Spannung beträgt 4 Volt.

Die Anlage für 3000 t erfordert nur 2400 Watt resp. $3^1/_2$ PS., d. h. bei einer elektromotorischen Kraft von 4 Volt 600 Amp.

Die Wirkung ist von dem Gehalte an Cyanid unabhängig; der Grad der Konzentration ist auf die Fällung ohne jeden Einfluss.

Man gewinnt täglich ca. 800 g Gold.

Was den Verbrauch an Cyankalium betrifft, so wird dasselbe ausser für Gold noch für andere Metalle in Anspruch genommen und ausserdem durch die Luftkohlensäure zersetzt. Der Verbrauch stellt sich daher verschieden, je nach der Beschaffenheit der Erze und der Tailings. Bei den Tailings in Transvaal wurde in einer Anlage, welche per Monat 3000 t (engl.) von ca. 8 g Gold per Tonne enthaltenden Tailings verarbeitet, 0,11 kg Cyankalium per Tonne Tailings verbraucht.

An Arbeitskraft wurden in Transvaal auf einer Anlage für 3000 t monatlichen Erzverbrauch verwendet zwei Aufseher und fünf schwarze

Arbeiter; dann für die elektrolytische Goldfällung ca. 5 HP, für den Gesamtbetrieb 25 HP, einschliesslich elektrischer Beleuchtung und elektrischer Kraftübertragung zum Betriebe der Rührwerke etc.

Die Anlagekosten werden von Siemens & Halske wie folgt berechnet:

Die Kosten für die Behälter und die Fördervorrichtungen der Extraktions- und der Fällungsanlage sind an verschiedenen Orten sehr verschieden; indessen lassen sich dieselben nach der Menge der Erze oder Tailings schätzen.

Man kann annehmen, dass jeder Extraktionsbehälter die täglich zu verarbeitende Menge Tailings enthalten muss und täglich einmal gefüllt und entleert wird, und dass drei bis sechs solche Behälter aufgestellt werden, je nach der Beschaffenheit der Tailings und der Anzahl der Laugungen.

Bei dem elektrischen Teile kann man sich auf die zum Betriebe der Fällungsanlage nötigen Dynamomaschinen mit Zubehör beschränken; indessen ist es zweckmässig, elektrische Beleuchtung der ganzen Anlage und elektrische Kraftübertragung zum maschinellen Betriebe der Rührwerke und Pumpen hinzuzufügen.

Bei einer Anlage von 3000 t Tailings per Monat sind die Kosten der elektrischen Einrichtung ohne Fracht, Zoll und Montage, ungefähr die folgenden:

elektrische Einrichtung zum Betriebe der Fällungsanlage	£ 250.
„ Beleuchtung und Kraftübertragung	„ 750.

Für Betriebskosten, Ausbringen und Rentabilität rechnen Siemens & Halske:

	per Monat	per Tonne (engl.) Tailings
Aus- und Einfüllen der Bottiche (durch einen Unternehmer und dessen Arbeiter) . .	£ 125	10,0 d.
Cyankalium	„ 75	6,0 „
Kalk	„ 15	1,2 „
Soda	„ 6	0,5 „
Bleiblech	„ 14	1,1 „
Eisenblech	„ 28	2,2 „
Weisse Arbeiter	„ 65	5,2 „
Eingeborene, Lohn und Nahrung	„ 20	1,9 „
Kohlen	„ 57	4,6 „
Magazin und Generalunkosten	„ 41	3,2 „
Zusammen	£ 450	35,9 d. = 3 sh.

Das Ausbringen betrug im Durchschnitt 70%.

Die Rentabilität zeigt folgende Rechnung:

Der Goldgehalt der Tailings betrug durchschnittlich 5 dwt (= ca. 8 g) per Tonne; da das Ausbringen 70% betrug, so wurden 525 oz (ca. 16 kg) Rohgold gewonnen, dessen Wert (1 oz = £ 3.10) sich bezifferte auf

	£ 1847.10
Davon ab die Betriebskosten	„ 695.—
so bleibt per Monat ein Betrag von .	£ 1152.10.

Von dieser Summe sind allerdings noch abzurechnen die Kosten der Tailings und das Gehalt des Managers.

In ähnlicher Weise gewinnt auch Eltonhead Gold[1]) aus den Cyanidlösungen, doch benutzt er Anoden aus Blei und Quecksilberkathoden. Die Anwendung dieser letzteren wird von Gernet[2]) als unpraktisch verworfen, indem er ausführt, die elektrolytische Methode der Goldabscheidung erfordert ca. 10000 Quadratfuss (1 Quadratfuss engl. = 0,092 qm) Oberfläche; wenn die Grundflächen der Gefässe mit Quecksilber bedeckt werden sollen, so muss die Quecksilberschicht mindestens eine Stärke von ca. 6,3 mm besitzen. Das aber würde über 200 Kubikfuss (1 engl. Kubikfuss = 0,02831 cbm) Quecksilber, entsprechend einem Gewichte von 80 t repräsentieren.

Dem gegenüber lauten die Nachrichten über ein solches Verfahren, welches in der West Side-Grube der Tombstone Mill and Mining Company in Tombstone in Anwendung ist und zur Gewinnung von Gold- und Silberamalgam führt, ganz günstig. Es wird dort folgendermassen gearbeitet[3]).

Das goldführende Gestein wird zerkleinert, gemahlen, und in Behälter mit herausnehmbarem Boden gebracht und darauf mit einer Lösung von Cyankalium und anderen Chemikalien von bekanntem Prozentgehalte in der Weise behandelt, dass man sie mehrere Stunden lang je nach dem Gehalte des zu extrahierenden Edelmetalls stehen lässt. Darauf wird die Flüssigkeit abgelassen, und eine neue Lösung derselben Art, aber von geringerer Konzentration hinzugefügt, welche ebenfalls nach einer gewissen Zeit abgelassen wird; zuletzt wäscht man den Schlamm noch mit reinem Wasser. Der erschöpfte Rückstand wird herausgenommen, eine neue Menge Erzklein zugegeben und ebenso behandelt u. s. f. Die abfiltrierten Laugen werden mit dem Waschwasser den Fällgefässen zugeführt. Dieselben können aus Glas, Eisen oder Holz angefertigt sein; sie sind entweder von runder, ovaler oder rechteckiger Gestalt und in 5 Abteilungen zerlegt.

Am Boden jedes Fällbottichs befinden sich in jeder Abteilung den Längsseiten parallel verlaufende Rinnen von ca. 12,5 mm Tiefe, welche zur Aufnahme des Amalgams bestimmt sind und der durchfliessenden Lösung eine bestimmte Richtung anweisen.

Die in der Mitte liegende Abteilung enthält die aus Blei hergestellte Anode und den Elektrolyt. Die erstere ist an einem beweglichen Gestelle angebracht, so dass sie je nach Bedarf durch die an den Zellen befindlichen Schrauben höher oder tiefer gestellt werden kann.

Der Elektrolyt besteht aus einer gesättigten Lösung von Alkalimetallen und alkalischen Erden.

Auf dem Boden des Gefässes liegt als Kathode eine ca. 12,5 mm dicke Quecksilberschicht, in welche die betreffenden Scheidewände eintauchen; amalgamierte Kupferstreifen oder -Scheiben werden mit dem Quecksilber in Kontakt gebracht, resp. ragen über die Quecksilberschicht empor; auf ihnen schlägt sich das Amalgam nieder.

Man arbeitet mit Strömen von 100 bis 125 Amp. und niedriger Spannung.

---

[1]) Elektrot. Anz. 1895, p. 125.
[2]) El. Rev. **97**, p. 1750.
[3]) Elektrot. Anz. 1895, p. 126. — Elektroch. Zeitschr. **1**, p. 249.

Da sich an der Anode Gas ansammelt, so entsteht in der Flüssigkeit eine gewisse Bewegung, wodurch stets neue gesättigte Lösung des Elektrolyten zugeführt wird, und dadurch der Prozess ohne Unterbrechung fortdauert; man fügt nach Bedarf Goldlösung resp. Cyankalium hinzu und erhält so den erforderlichen Prozentgehalt konstant.

Sobald die Lösung das Quecksilber passiert, erteilt man der in der mittleren Abteilung befindlichen Flüssigkeit eine langsame Bewegung in der Längsrichtung, damit das Quecksilber sich ausbreitet und die Lösung in genügenden Kontakt mit demselben kommt. Es ist dabei nicht notwendig, dass das Gold (resp. Silber) auf einmal vollständig ausgefällt wird, da ja der Prozess sich ununterbrochen wiederholt.

Die Kosten des Verfahrens sollen bei einem Verbrauch von 10000 t an Erzgestein pro Monat 2 Schilling pro 1 t nicht übersteigen.

Keith [1]) will auf folgendem Wege die Goldabscheidung aus Erzen bewerkstelligen:

Er laugt die Erze oder Rückstände mit einer Cyankaliumlösung von 0,1 bis 0,5% Kaliumcyanid aus, welcher per Tonne 0,6 bis 0,3 kg eines löslichen Quecksilbersalzes zugesetzt ist. Dadurch soll die Goldauflösung beschleunigt werden, indem das Gold das Quecksilbersalz zersetzt, so dass galvanische Elemente mit Gold und Quecksilber als Metallen entstehen, die die Auflösung beschleunigen; dabei ist es vorteilhaft, die Lösung in beständige Bewegung während des Durchseihens oder Laugens zu setzen, so dass frische, an Cyanid nicht erschöpfte Lösung mit dem Golde beständig in Berührung kommt; um das zu bewerkstelligen, wird die Lösung ganz oder teilweise häufig von den Laugewannen abgezogen und geht beständig durch die Rückstände, bis die Auflösung sich vollzogen hat.

Es können demnach viel schwächere Lösungen benutzt werden, als in dem Falle, wo die Cyanidlösung lange Zeit mit den Tailings in Berührung sein muss. Die schwachen Laugen sind vorzuziehen, weil der Materialverlust nicht gross ist und sie, wenn auch nicht so schnell, den starken an Lösungskraft gleichkommen.

Die so hergestellten Lösungen kommen zur Elektrolyse in lange Kästen, die etwas über 600 mm tief und 600 mm breit sind, und in welche Kupferplatten von 600 $\times$ 600 mm eingehängt sind; dieselben sind voneinander ca. 50 mm entfernt und so angeordnet, dass jede zweite Platte auf dem Boden und den Seiten der Kästen bleibt, während die Zwischenplatten sich ca. 15 mm über dem Kastenboden erheben.

Ist die Flüssigkeit in genügende Bewegung gekommen, so kann anfangs die Stromdichte 10 Amp. per Quadratmeter Kathodenfläche betragen; später, wenn die Lösung nach dem letzten Ende der Wanne hin metallärmer wird, darf sie nicht mehr so gross sein.

Bei einer durchschnittlichen Stromdichte von 0,6 Amp. per Quadratmeter ist eine Kathodenfläche von 72 qm für eine Anlage zur Behandlung von 3000 t von Durchschnitttailings per Monat erforderlich. 100 Platten von der genannten Grösse liefern diesen Flächenbetrag. Diese Platten werden vorher mit Quecksilber amalgamiert, und jede

---

[1]) Electrician 1895, **34**, Nr. 637. — Zeitschr. f. Elektroch. **2**, p. 64.

mit einer Klemme verbunden, welche mit dem negativen Pole der Stromquelle in Verbindung steht.

Zwischen diesen Kathoden befinden sich poröse Zellen, welche mit einer halbgesättigten Lösung eines Ammoniumsalzes, wie Chlorid oder Sulfat, gefüllt sind. In jeder Zelle ist ein Stab, Streifen oder Prisma aus Zink oder Eisen angeordnet und jeder derselben durch Draht mit einer anderen Klemme verbunden, welche mit dem positiven Pole der Elektricitätsquelle in Verbindung steht.

Die Fig. 251 veranschaulicht die Niederschlagswanne im Längsschnitte.

Die goldreiche Lösung tritt durch Rohr L in die Wanne, geht unter der ersten Kupferplattenkathode C hindurch, über die zweite,

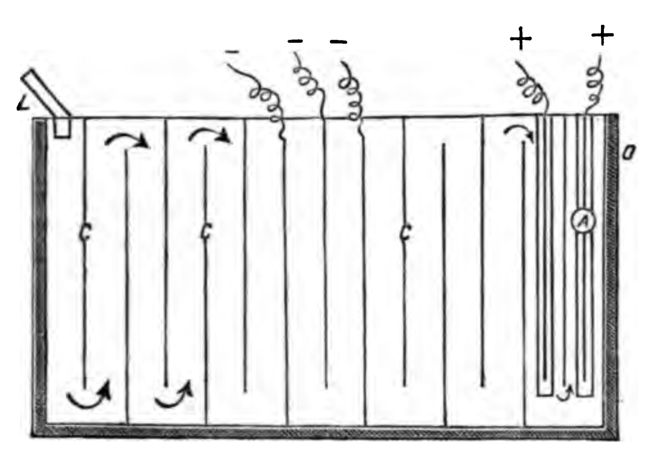


Fig. 251. Niederschlagswanne zur Goldgewinnung nach Keith.

darauf unter die dritte u. s. f. in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung, um bei O abzulaufen. In den Räumen zwischen den Kathoden C befinden sich die porösen Zellen, welche die Stäbe etc. aus Zink wie bei A enthalten.

In der Abbildung sind nicht alle Teile der Wirklichkeit entsprechend; die Wanne ist in der Praxis verhältnismässig viel länger.

Die Cyanidlösung von Gold und Quecksilber fliesst beständig durch diese Wanne mit einer Geschwindigkeit, welche die Ausfällung des grösseren Teils ihres Metallgehaltes sichert. Genügt die Quecksilbermenge für die Goldniederschläge nicht, um das Amalgam in einen hinreichend plastischen Zustand zu versetzen, so muss der Lösung mehr Quecksilbersalz zugefügt werden. Verluste an Quecksilber sind nicht zu befürchten, da dasselbe von dem elektrolytischen Niederschlage bedeckt ist.

Um ein geeignetes Amalgam zu erhalten, muss das Verhältnis von Gold zu Quecksilber wie 1 : 3 bis 4 sein. Das Verhältnis variiert mit der Grösse des Goldniederschlages.

Es werden poröse Gefässe von ca. 25 mm Durchmesser und 600 mm Tiefe benutzt, von denen 8 bis 10 in jedem Raume zwischen den Kathoden genügen.

Die Niederschlagswanne ist am besten zusammenhängend gearbeitet.

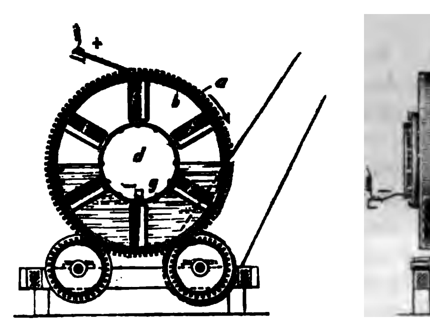
Die Anodenteile werden zeitweise erneuert, und der Anodenelektrolyt durch eine Handpumpe entfernt.

Das Amalgam wird nach Bedarf von den Kathoden abgenommen; Quecksilber geht nicht verloren.

Um den Prozess durchzuführen, darf die elektromotorische Kraft ½ Volt nicht übersteigen; ein Ueberschuss würde nur zur Wasserzersetzung führen.

Während der Lösungsarbeit beim Cyanidprozesse ist die Anwendung stark alkalischer Lösungen wünschenswert, weil das Alkali zum Zersetzen der verschiedenen Salze und Oxyde, wie Eisensulfat und Eisenoxyd, Aluminium- und Magnesiumsulfate etc. dient, welche sonst vom Cyanid gelöst werden würden.

Einen dem eben besprochenen ganz ähnlichen Vorschlag zur Extraktion von Gold und Silber aus Erzen macht Danckwardt[1]). Er behandelt die passend zerkleinerten Erze mit einer Lösung von



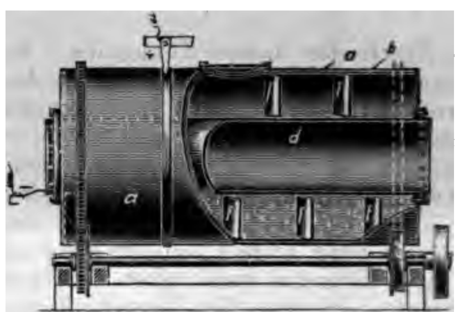


Fig. 252. Fig. 253.

Goldextraktionsapparat nach Danckwardt.

Alkalicyanid und Alkalisulfid; bei der Elektrolyse sollen die Edelmetalle an der Anode in Lösung gehen und auf der amalgamierten Kupferkathode zur Abscheidung gelangen. Sein Apparat ist wie folgt konstruiert (Fig. 252 u. 253)[2]).

Der Eisencylinder a, welcher mit einer Auskleidung b versehen ist, dient als Anode; von der Cylinderwand ragen Schaufeln f in das Innere, um während der Drehung das Erz fortwährend auf den als Kathode dienenden amalgamierten, isoliert in a eingefügten Kupferblechcylinder d zu werfen, welcher behufs Entfernung des abgesetzten Amalgams nach Unterbrechung der Arbeit von Zeit zu Zeit herausgenommen wird. Die Lösung wird von dem ausgelaugten Erzschlamme filtriert, um direkt oder nach Abscheidung gelösten Goldes in einem anderen Apparate wieder benutzt zu werden.

Diesen Apparat zeigt Fig. 254; er ist aus amalgamiertem Metalle halbcylindrisch gebaut und enthält etwas Quecksilber; als Anode rotiert in ihm ein Cylinder l; die Flüssigkeit wird durch mehrere terrassenförmig angeordnete Gefässe geschickt und elektrolysiert.

[1]) U.S.A.P. Nr. 526 099 v. 18. Sept. 1894.
[2]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 426.

Einen ganz elektrolytisch durchgeführten Prozess zur Goldextraktion empfiehlt Gaze[1]). Er stellt sich zunächst als Löseflüssigkeit Bromchlorid elektrolytisch dar. Zu dem Zwecke benutzt er ein Zersetzungsgefäss von 900 mm Durchmesser und 600 mm Höhe, setzt in dasselbe eine Anzahl mit Wasser beschickte, poröse Zellen und füllt das Gefäss selbst mit einer Lösung von Chlor- und Bromnatrium;

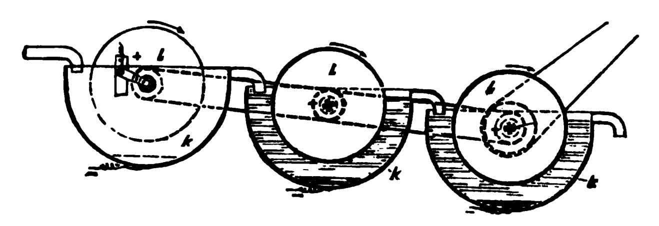


Fig. 254. Danckwardts Goldextraktion.

als Elektroden dienen Kohlestäbe. Beim Hindurchleiten eines starken Stromes erhält er im äusseren, als Anodenraum dienenden Gefässe ein Bromchlorid, während in den porösen Zellen eine Aetznatronlösung entsteht.

Die Chlorbromlösung gelangt nun in gut verschliessbare Behälter zu dem güldigen, pulverigen Erze oder den Tailings, in welche darauf bis zu 3 bis 4 Atm. Ueberdruck Luft eingeblasen wird, worauf man die Mischung 1 bis 2 Stunden sich selbst überlässt. Darauf zieht man die Lösung ab und reichert sie an, indem man sie noch mehrmals mit goldführendem Materiale zusammenbringt und elektrolysiert nach erfolgter Absättigung. Die hierbei entstehende saure Flüssigkeit wird durch die vorher gewonnene Natronlauge neutralisiert und wieder auf Bromchlorid verarbeitet.

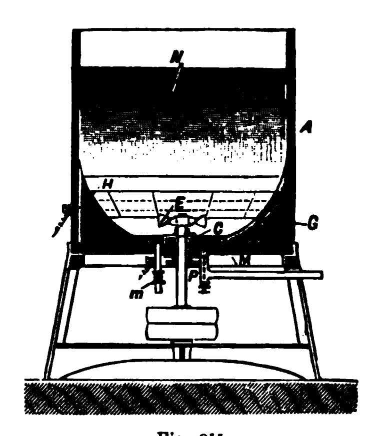


Fig. 255. Goldextraktionsapparat von Hannay.

Vielfach sind Versuche gemacht worden, die Amalgamation des Goldes (und Silbers) beim Amalgamationsverfahren durch Einwirkung elektrischer Ströme zu beschleunigen und zu vervollkommnen. Nach Gmeling befördern aber Ströme von schwacher Spannung die Amalgamation nicht; bei Versuchen in Bolivia, bei denen Ströme von 45 Amp. und 70 Volt zur Verwendung kamen, wurde zwar eine kleine Beschleunigung der Arbeit erzielt, die Verluste an Edelmetall aber nicht herabgemindert. Es hat sich auch noch keines der vorgeschlagenen Verfahren bewährt; es seien indessen, um das Prinzip zu zeigen, doch einige neuere Vorschläge kurz erläutert.

[1]) Engineering and Mining Journ. 1895, 59, p. 442.

Hannay [1]) verwendet einen Holzkübel A, welcher im Boden mit nicht leitendem Materiale G ausgefüttert ist. In diese ist die „Kohlezone“ H als Anode eingelegt (Fig. 255)[2]); als Kathode dient Quecksilber, welches ganz am Boden des Gefässes liegt; ein Rührer E hält die Flüssigkeit in Bewegung. Das zu extrahierende Erz ruht während der Elektrolyse auf dem unter dem Flüssigkeitsspiegel angebrachten Filter N. Für den Elektrolyten und das Quecksilber sind Ab- und Zulaufrohre m bezw. G vorgesehen.

Fig. 256 u. 257 [2]) zeigt einen Amalgamator von Bayley [3]). Derselbe besteht aus einem langen Troge, dem das in Wasser verteilte

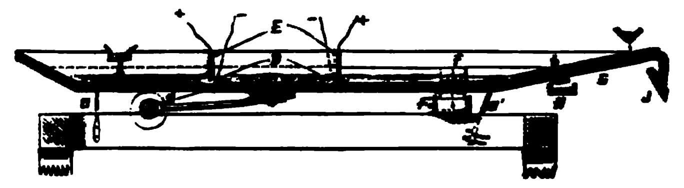


Fig. 256. Amalgamator von Bayley.

Erzklein durch eine Gerinne C zugeführt wird. Durch einen Excenter wird dem Troge eine schwach schüttelnde Bewegung erteilt, so dass der Erzschlamm allmählich nach dem entgegengesetzten Trogende hin-

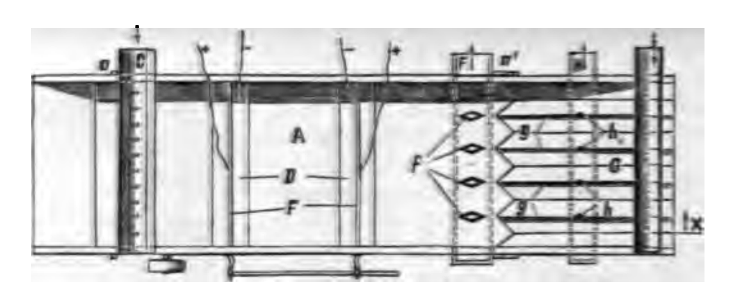


Fig. 257. Amalgamator von Bayley.

gespült wird. Auf diesem Wege muss das Erz unter Metallplatten E hindurchgehen, denen gegenüber im Boden des Gefässes mit Quecksilber D gefüllte Rillen angebracht sind.

Die Metallplatten und die Quecksilbersümpfe sind so in einen Stromkreis eingeschaltet, dass erstere Anoden, letztere Kathoden sind.

Die Amalgamationsrückstände, welche eventuell noch verwertbar sein können, sollen gleichzeitig in dem Apparate nach ihrem spezifischen Gewichte gesondert werden. Dazu dienen zunächst die Stützen f, welche gewissermassen den Wasserstand regeln und das Leichteste durch das [illegible] F abführen. Das rechte Trogende G ist mit dachförmigen [illegible] versehen, auf deren oberen Kanten weitere Austrags[illegible] für leichteres Material angebracht sind. Letzteres fliesst

[1]) [illegible] 491015 vom 18. Nov. 1894.
[2]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1. p. 540.
[3]) [illegible] 531296 vom 25. Dez. 1894.

durch das Gerinne H ab. Die spezifisch schwersten Rückstände endlich, die sich in den zwischen den dachförmigen Erhöhungen befindlichen Rillen sammeln, werden bei G über den Rand des Troges geworfen, um durch ein Gerinne J abgeführt zu werden. Kurz vor dem Verlassen des Troges wird aber dieses Material vom Gerinne J aus nochmals mit Wasser bespült, um etwa mitgerissene Metallkörner in den Apparat zurückzuschlämmen.

Ausser diesen sind noch viele andere Methoden zur Goldgewinnung aus Erzen vorgeschlagen worden. So laugt Cleghorn[1]) mit Schwefelsäure und Salz aus und fällt durch Eisen und den Strom; er extrahiert auch mit unterschwefligsaurem Natron und Schwefelsäure und fällt durch Schwefelcalcium.

Crookes[2]) behandelt die Golderze mit Cyanquecksilber oder schwefelsaurem Quecksilber und Wechselströmen. Erz und Salz werden zu einem Brei gemischt, der selbst nicht gut leitet; die sich abscheidenden Goldteilchen leiten indessen und sollen abwechselnd als Anode dienen, an der Quecksilbersalz zersetzt wird, und als Kathode, an der das freigewordene Quecksilber sich sofort amalgamiert. Auf diese Art sollen die feinsten Teilchen gewonnen, und die Masse zugleich erwärmt werden. — Der Gedanke ist mit Recht stark kritisiert worden.

Tanner[3]) scheidet Gold und Silber auf einer amalgamierten Platte ab, die auf Holz befestigt ist und isolierte Polstifte enthält.

Sanderson[4]) löst Antimonbutter in Kochsalz und Salzsäure und erhält so ein gegen viel Wasser beständiges Antimonbad. In dieses werden die Anodenplatten aus gesaigertem Antimon gehängt, und das Blei auf den Kathoden niedergeschlagen, während Gold zu Boden sinkt.

Im Anschluss hieran sei der verschiedenen Methoden gedacht zur Raffination von Metallen wie Kupfer, Zink etc., wobei die Edelmetalle als Schlamm gewonnen werden, worauf an den betreffenden Stellen hingewiesen worden ist.

2. Gewinnung von Gold aus Legierungen.

a) Aus Gold-Platinlegierungen.

Das zu reinigende Gold wird in Form von Blechen in die Bäder eingehängt; als Kathode dient ein Blech von reinstem Golde, und als Elektrolyt neutrale Goldchloridlösung. Die Platinmetalle bleiben bei der allmählichen Auflösung der Anoden als grauschwarzes Pulver an derselben zurück und sinken zu Boden. Man erhält so das Gold chemisch rein. Das Verfahren wird auf der norddeutschen Affinerie in Hamburg seit einer Reihe von Jahren in grossem Massstabe ausgeführt.

---

[1]) U.S.A.P. Nr. 497 014.
[2]) Chemische Industrie 1893, p. 142.
[3]) U.S.A.P. Nr. 460 722.
[4]) D.R.P. Nr. 54 219.

b) Aus Gold-Silberlegierungen.

Man arbeitet nach Möbius[1]) in den Affinerien von St. Louis, von Pittburgh und von Frankfurt a. M.

Die zu reinigende Legierung muss einen Feingehalt von mindestens 950 haben und darf vor allem keinen grösseren Gehalt an Kupfer aufweisen, weil dieses sich mit dem Silber an der Kathode niederschlägt.

Die Legierung wird als Anode in ein Bad von sehr verdünnter Silbernitratlösung gehängt, in welcher sich als Kathode eine Silberplatte befindet, auf welcher sich völlig goldfreies Silber niederschlägt. Das Gold fällt in Musselinsäcke, welche die Anoden umhüllen; es wird durch Auskochen mit Salpetersäure gereinigt und kann auf einen Feingehalt von über 999 Tausendteilen gebracht werden.

Das Verfahren ist noch anwendbar bei einem Goldgehalte des Silbers von ²/₁₀ Tausendteilen und hat gegenüber der Affination mit Schwefelsäure, abgesehen von den geringeren Kosten der Scheidung, den besonderen Vorteil, dass die Entwickelung schädlicher Dämpfe fortfällt; dabei ist die Scheidung in höchstens 48 Stunden beendet und mit geringeren Silberverlusten verbunden als die Affination.

Das Verfahren wird in St. Louis in der Anstalt der St. Louis Smelting and Refining Company nach Beobachtungen von Schnabel (l. c.) in folgender Weise ausgeführt. Die dort verarbeitete Legierung enthält 5 Tausendteile Gold; sie wird in Anodenplatten von 0,25 m Länge, 0,2 m Breite und 0,0063 m Dicke gegossen, die in Leinwandsäcke gehüllt werden. Je zwei solcher Platten werden in den Bädern zu einer einzigen Anode vereinigt. Die Kathodenplatten bestehen aus dünnem, gewalztem Feinsilber. Die Elektroden sind in 10 aus pitchpine (s. Kupfer) hergestellten Holzkästen, welche mit Bergwachs gedichtet sind, aufgehängt. Jeder dieser Kästen hat 7 Abteilungen, so dass 70 hintereinander geschaltete Bäder mit je 4 Elektrodenpaaren entstehen. Die Potentialdifferenz in den Bädern beträgt je 1 ½ Volt; die Stromdichte 350 Amp. pro Quadratmeter. Den Strom liefert eine Dynamomaschine von 200 Amp. Stromstärke und 100 Volt Spannung, welche 15 HP zum Betriebe erfordert.

Da sich das Silber an den Kathoden nicht compakt, sondern in Krystallen abscheidet, wodurch leicht Kurzschlüsse entstehen können, befindet sich an der Decke eine in Rollen laufende Schabevorrichtung, welche die Kurzschlüsse zerstört und gleichzeitig den Elektrolyten in Bewegung hält. Das Silber fällt in einen unter den Elektroden je eines Bades angebrachten Holzkasten mit Filter und doppeltem Boden, dessen oberer durchlöchert und mit Leinwand überzogen ist, so dass das Silber auf demselben liegen bleibt. Der Kasten kann durch eine einfache Hebevorrichtung aus dem Bade emporgehoben werden.

Der Elektrolyt besteht zu Anfang des Betriebes aus Wasser mit ¹/₁₀ % Salpetersäure, später aus einer sehr schwachen Silbernitratlösung.

Die Anodenplatten sind in 36 bis 40 Stunden aufgezehrt, der Goldschlamm wird einmal in der Woche aus den Anodensäcken heraus-

---

[1]) U.S.A.P. Nr. 310302 vom 6. Jan. 1885; Engl. Pat. Nr. 16554 vom 16. Dez. 1884. — Fröhlich, Elektrot. Zeitschr. 1884, p. 466. — Schnabel, Metallhüttenkunde 1895.

geholt, während das Silber jeden Abend aus den Siebkästen entfernt wird.

Der Goldschlamm ist noch silberhaltig und wird deshalb mit Salpetersäure gekocht, dann gewaschen, getrocknet und mit Sand oder Borax verschmolzen. Das so erhaltene Gold hat einen Feingehalt von 999 Tausendteilen.

Das beim Auskochen des Goldschlammes in Lösung erhaltene Silbernitrat, sowie das Waschwasser werden in den Bädern dem Elektrolyten zugesetzt.

Das Silber wird gewaschen, durch hindurchgesaugte Luft getrocknet und geschmolzen. Es hat einen Feingehalt von 999,5 Tausendteilen und ist frei von Gold.

In St. Louis werden auf diese Weise in 24 Stunden 933 kg goldhaltiges Silber geschieden [1]).

In Pittburgh ist die Anlage grösser; die tägliche Aufarbeitung beträgt 1244 kg Legierung mit einem Kraftaufwande von 20 Pferden. Die Art der Arbeit ist ähnlich wie in St. Louis; die Anoden werden in geschlossenen Formen gegossen; sie haben eine Breite von 0,25 m, eine Länge von 0,406 m und eine Dicke von 0,032 m [2]).

Die deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt zu Frankfurt am Main ist für die Scheidung von 1000 kg Blicksilber in 24 Stunden eingerichtet [3]). Die Schuckertsche Dynamomaschine erfordert 20 Pferde und wird durch einen Gasmotor von 25 Pferden betrieben. Dieselbe liefert einen Strom von 150 Amp. bei einer Spannung von 100 Volt; es sind 70 Zellen vorhanden, von welchen jede $1\frac{1}{2}$ Volt verbraucht.

Die Zersetzungsgefässe bestehen aus langen, innen geteerten Pitchpine-Holzbottichen; jeder derselben ist durch Querwände in sieben Abteilungen geteilt; jede Abteilung wieder enthält 3 Anodenreihen und 4 Kathoden. Die rechteckigen aus dem Scheidegut bestehenden Anodenplatten sind 1 cm dick und wiegen je $1\frac{1}{2}$ kg; sie hängen vermittelst eigenartiger Haken auf einem mit der Stromleitung in Verbindung stehenden Metallrahmen und sind von Leinwandsäcken umgeben. Die aus gewalzten Feinsilberblechen bestehenden Kathoden hängen den Anodenplatten gegenüber. Der Elektrolyt ist eine schwach gesäuerte Kupfernitratlösung, welche im Liter 40 g Kupfer und 5 g Silber enthält, wie er von Möbius zuerst in Pinos Altos bei Chihuahua [4]) angewendet worden ist; ihm wird von Zeit zu Zeit etwas Salpetersäure zugesetzt, um das im Bade sich anreichernde Kupfernitrat in Lösung zu halten.

An einem auf den Badrändern fahrbaren Rahmen sind hölzerne Abstreicher so angeordnet, dass sie die auf den Kathoden anwachsenden Silberkrystalle abbrechen, um während des Betriebes die Bildung von Kurzschlüssen zu verhüten. Unter den Elektroden steht ein mit Leinwandboden versehener Kasten, in dem sich die Hauptmenge der Silberkrystalle ansammelt.

---

[1]) L'Electricien 1894, 2, p. 8, 118.
[2]) Rössler, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1890, p. 296.
[3]) Schnabel, l. c.
[4]) Chemische Ind. 1893, p. 142.

In 36 Stunden sind die Anoden bis auf die aus der Lösung herausragende Nase fortgefressen. Ist das Silber reich an Gold und Kupfer, so ist eine erheblich höhere Spannung erforderlich als bei gold- und kupferarmem Silber.

Das aus kleinen, glänzenden Krystallen bestehende Silber wird alle 24 Stunden geschöpft; es wird gewaschen, hydraulisch gepresst,

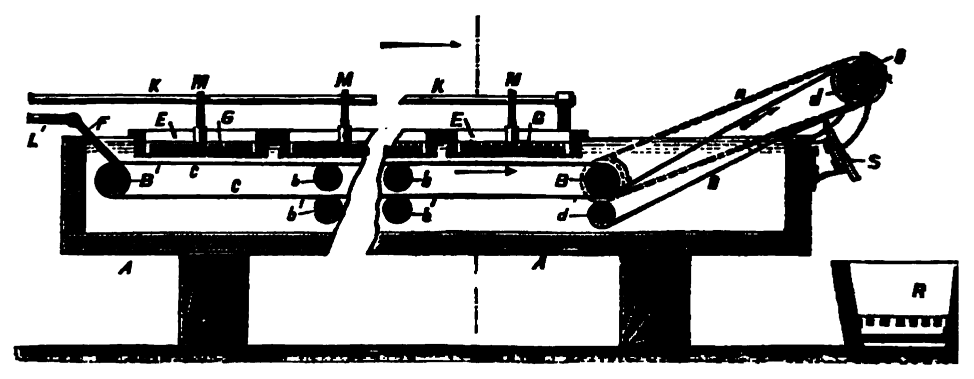


Fig. 258. Apparat von Möbius zur Scheidung von Silber und Gold.

getrocknet und eingeschmolzen; es hat einen Feingehalt von 999 Tausendteilen.

Das in den Leinwandsäcken sich mit Silber, Silbersuperoxyd, Bleisuperoxyd, Antimon etc. ansammelnde Gold wird nach dreimal 24 Stunden aus den Bädern entfernt; es muss noch eine Raffination durchmachen.

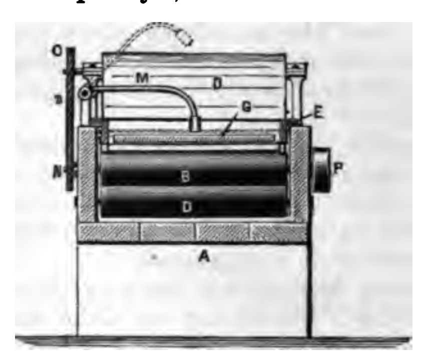


Fig. 259. Apparat von Möbius zur Scheidung von Silber und Gold.

Neuerdings [1]) hat **Möbius** folgenden **Apparat zur Silber- und Goldscheidung** (Fig. 258 bis 261) [2]) vorgeschlagen. A ist das Zersetzungsgefäss; über die Rollen B, B^1, b, b^1 läuft ein Silberblechband C als Kathode, dessen Antrieb durch die ausserhalb des Gefässes liegende Riemenscheibe P erfolgt. In dem Rahmen E liegen die Anoden G, güldiges Silber, auf porösen Unterlagen aus dichtem Filtertuche, porösem Thon u. dergl.; ein solches Thondiaphragma in Form eines flachen Gefässes G^1 zeigt Fig. 261.

Ein Band D, das über die Rollen d, d^1 läuft, ist dazu bestimmt, die Silberkrystalle von C aufzunehmen und in das Gefäss R zu werfen; etwa haften bleibendes Material wird von D durch den Abstreicher S entfernt. Die Rolle d wird durch das Kettengetriebe N, n, O angetrieben.

Von der Leitung K aus wird durch die Drähte M Verbindung mit den Anoden hergestellt; diese Drähte (Fig. 260) bestehen aus

[1]) U.S.A.P. Nr. 532209 vom 8. Jan. 1895.
[2]) Zeitschr. f. Elektroch. 2, p. 13.

Kupfer, sind unten mit einer Platinkappe g versehen und, so weit sie in die Lösung tauchen, durch den Gummischlauch r geschützt.

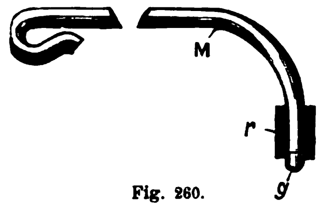


Fig. 260.
Verbindungsdraht der Stromquelle und Anoden in Möbius' Apparat.

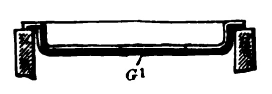


Fig. 261.
Thondiaphragma zu Möbius' Apparat.

Von der Leitung L aus wird durch die Bürste F mit der Kathode C Verbindung hergestellt.

Als Elektrolyt dient eine mit Schwefel- oder Salpetersäure angesäuerte wässerige Salpeterlösung; die Lauge muss stets sauer gehalten werden und darf weder zu arm an Silber, noch zu reich an Kupfer sein.

Aluminium, Al = 27,0.

Im historischen Teile dieses Handbuches ist der Auffindung der Methode zur elektrolytischen Abscheidung des Aluminiums durch Bunsen, 1854, durch Zersetzen von Aluminiumchlorid-Chlornatrium gedacht. Bald nach ihm fand auch Deville[1]) das Verfahren auf, welches indessen zu einer Gewinnung von Aluminium in grossem Massstabe nicht führte, weil es nicht gelang, das Chlor so schnell abzuleiten, dass es keine Gelegenheit fand, sich mit dem abgeschiedenen Aluminium wieder zu verbinden, wozu noch die Lösekraft des Aluminiumchlorids für Aluminium erschwerend hinzutrat.

Deville kam daher auf den Gedanken, es mit andern Aluminiumverbindungen zu versuchen; in einer kleinen Schrift vom Jahre 1859 beschreibt er ein Verfahren, welches darin bestand, geschmolzenen Kryolith durch den elektrischen Strom zu zersetzen und den Kryolith durch Anwendung thonerdehaltiger Anoden zu regenerieren.

Zweifellos schwebte Deville dabei eine Analogie mit der chemischen Darstellung des Aluminiums vor; wie durch Einwirkung von Chlor auf eine Mischung von Thonerde und Kohle Chloraluminium und Kohlenoxyd entstehen, so sollte das durch die Elektrolyse von Kryolith frei gewordene Fluor auf die Mischung von Thonerde und Kohle der Anode einwirken und auf diese Weise das Aluminiumfluorid, welches durch die Elektrolyse verbraucht wird, ersetzen.

Das Verfahren Devilles scheiterte. Einmal, weil Deville die zur Schmelzung des Kryoliths erforderliche Wärme von aussen zuführte, was die Zersetzungsgefässe nicht vertrugen; dann aber an den Kohle-Thonerdeanoden.

Die späteren Versuche zur elektrolytischen Gewinnung von Aluminium, von denen nur ein Verfahren von Gräzel[2]) eine Zeit lang

[1]) Ann. Chim. Phys. 43, p. 27.
[2]) D.R.P. Nr. 26962 vom 9. Okt. 1883.

wirklich, aber unrentabel ausgeführt wurde, führten lange zu keinem dauernden Erfolge. Es stellten sich dabei scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten heraus; einmal war es sehr schwer, das abgeschiedene Aluminium in der Schmelzmasse zu vereinigen; dazu kam seine Neigung zum Verschlacken, seine leichte Verbrennbarkeit mit Kohlenoxydgas, und seine Eigenschaft, wenig über seinem Schmelzpunkte zu verdampfen — eine fortwährende Quelle von Verlusten.

Im Jahre 1884 gelang es den Gebrüdern Cowles, Thonerde durch Kohle unter dem Einflusse der Hitzewirkung des elektrischen Stromes zu reduzieren und so der Darstellung von Aluminium neue Wege zu weisen. Doch konnten sie die oben angedeuteten. auf den Eigenschaften des Aluminiums beruhenden Mängel nicht aus der Welt schaffen, sie erhielten überdies ein namentlich durch Kohlenstoff verunreinigtes Metall, das sich kaum raffinieren liess. Sie verzichteten daher ganz auf die Abscheidung von reinem Aluminium und

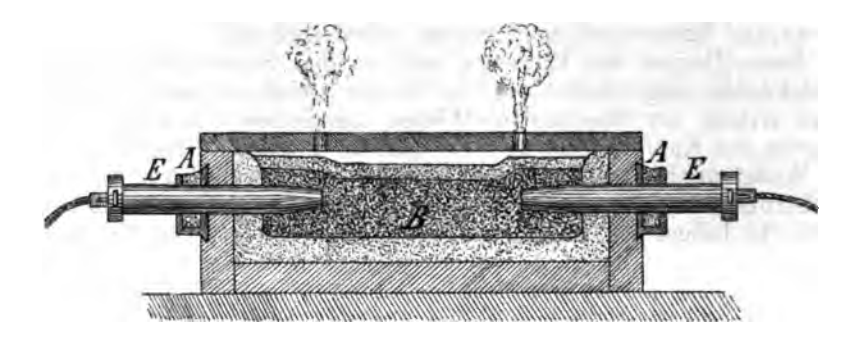


Fig. 262. Cowles-Ofen zur Darstellung von Aluminiumlegierungen.

begnügten sich mit der Herstellung von Aluminiumlegierungen. indem sie dafür sorgten, dass das sich abscheidende Aluminium sogleich ein anderes Metall vorfand, mit dem es sich im nascierenden Zustande vereinigen konnte.

Der Ofen [1]), dessen sie sich hierzu bedienten, ist in Fig. 262 [2]) abgebildet. Er ist 1,5 m lang und 0,3 m breit, aus feuerfesten Steinen gebaut und mit einem eisernen Deckel versehen, in welchem einige Löcher den im Innern entstehenden Gasen den Abzug gestatten. Auf der Sohle des Ofens, dessen Wände 23 cm stark sind, wird zunächst eine handhohe Schicht pulverisierter Holzkohle, die zur Verhinderung des Zusammenbackens mit Kalkmilch getränkt und darauf getrocknet ist, ausgebreitet; dann werden die Elektroden EE, Kohlenklötze von 0,75 m Länge und fast quadratischem Querschnitte von 0,75 cm Seite, eingeführt, worauf ein Rahmen aus Eisenblech in den Ofen gesetzt wird, der nun mit Erz (Bauxit, Schmirgel, Korund etc.), Metall und Holzkohle angefüllt wird, während der zwischen ihm und den Ofenwandungen bleibende Raum mit Holzkohle zugeschüttet wird. Dann wird der Rahmen entfernt. Man wirft nun einige Stück Re-

[1]) Berg- u. Hüttenmänn. Zeitschrift 1885, p. 560. — Sitzungsber. d. Ver. z. Bef. d. Gewerbfl. 1886, p. 140; D.R.P. Nr. 36602, Kl. 40 vom 27. Jan. 1886.

[2]) Aus Vogel-Rössing, Handb. d. Elektrot. u. Elektrometall. Stuttgart 1891.

tortenkohle in den Ofen, um eine Brücke für den Strom herzustellen, bedeckt den noch leeren Raum mit Holzkohle und setzt den Deckel auf.

Zur Leitung des Stromes dienen zwei kräftige Kupferstäbe; der eine derselben läuft oberhalb der Vorderseite, der andere oberhalb der Rückseite der Ofenreihe durch den ganzen Schmelzraum. Die Stäbe dienen gleichzeitig als Laufschienen für zwei mit Rollen versehene, kupferne Klammern, welche eine Anzahl biegsamer, starker Kupferkabel zusammenhalten, die an ihrem unteren Ende wieder von einer Klammer umgeben werden. Eine passende Oeffnung in der letzteren gestattet das Aufhängen derselben auf entsprechend geformte Kupferstäbe zu Verbindung mit den Elektroden.

Jede Elektrode besteht aus einem Bündel von sieben bis neun Kohlenstäben von je 64 mm Durchmesser, um welche ein cylindrisches Kopfstück gegossen wird, das aus Eisen besteht, falls Ferroaluminium, aus Kupfer, wenn Aluminiumbronze hergestellt werden soll.

Die Elektroden lassen sich leicht vor- und rückwärts bewegen, wie es zur Stromregulierung gerade erforderlich ist.

Beim Beginn des Prozesses wird in den Stromkreis ein Widerstandskasten eingeschaltet, der in Wasser steckt und genügt, um die ganze Arbeit der Maschine in Wärme umzusetzen. Auf diese Weise ist trotz der Kupfermassen kein Kurzschluss möglich. Beim Verkleinern des Widerstandes zeigt das Ampèremeter eine sprunghafte Aenderung der Stromstärke zwischen 200 und 800 Amp., worauf in 8 bis 10 Minuten ein langsames Steigen auf 1000 Amp. erfolgt, bis das Hervorbrechen von grünlichen Flammen, verbunden mit einer Kohlenoxydexplosion, den Beginn der Reaktion anzeigt. Die Flamme wird nun weissgelb und es steigt nach Entfernung alles Widerstandes die Stromstärke bis auf 1500 Amp.

Der regelmässige Reduktionsverlauf ist von einer lebhaften Entwickelung eines weissen Rauches begleitet; wenn dieselbe nachlässt, und die Maschine zu sehr belastet ist, tritt eine mechanische Regulierung durch weiteres Herausziehen der Elektroden ein.

Die Reaktion nimmt in der Regel eine Stunde in Anspruch, worauf der betreffende Ofen aus- und ein anderer eingeschaltet wird.

Die aus den Deckelöffnungen entströmenden Gase werden angezündet und in eine Kammer geleitet, in welcher sich mitgerissene Thonerde absetzt.

Die gebildete Legierung wird durch eine Abstichöffnung in der Ofensohle abgelassen.

Die Schlacke, welche aus einem innigen Gemische von Legierung und Kohle besteht, wird zerkleinert und die Kohle fortgewaschen, worauf die Legierung wieder in den Ofen kommt.

Der elektrische Kraftaufwand für 1 kg Aluminium in der Legierung beträgt durchschnittlich 40 Stundenpferdekräfte, während er theoretisch nur 8,87 betragen sollte, so dass die Ausnutzung der Kraft noch recht unvollkommen ist. Der Grund dafür ist darin besonders zu suchen, dass schon ausgeschiedenes Aluminium sich wieder mit Sauerstoff vereinigt; das im Ofen verdampfende Aluminium zerlegt in den kälteren Teilen des Ofens Kohlenoxyd, und der aus den Deckelöffnungen entströmende weisse Rauch dürfte wohl zurückgebildete Thonerde sein.

Ueber die Natur des Reaktionsverlaufes herrschen verschiedene Auffassungen; von einer elektrolytischen Zersetzung kann wohl nicht die Rede sein, oder sie kann nur in ganz untergeordnetem Masse thätig sein; am meisten wahrscheinlich ist eine einfache Reduktion der Thonerde durch die Kohle, die unter dem Einflusse der hohen Temperatur in dem elektrisch geheizten Ofen zu stande kommt, eine Annahme, die wohl darin eine sichere Stütze findet, dass Borchers [1] und Moissan [2]) unter ähnlichen Umständen die Reduktion der Thonerde bewerkstelligt haben.

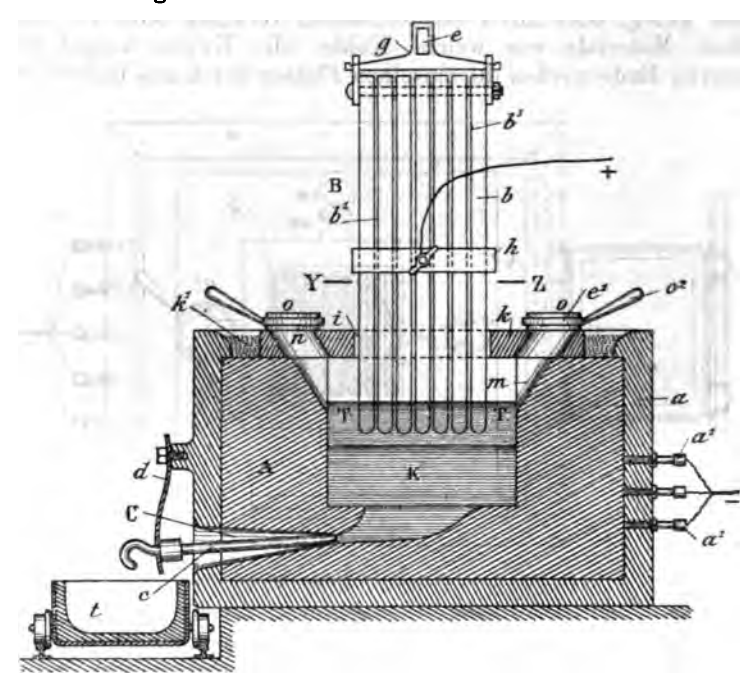


Fig. 263. Aluminiumgewinnung nach Héroult.

Von grosser Wichtigkeit für die Aluminiumindustrie wurde das Verfahren von Héroult [3]), welches in der Elektrolyse von Thonerde besteht.

Der Unterschied des Héroultschen von dem Verfahren der Gebrüder Cowles lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass letztere die Kohle elektrisch erhitzten, während Héroult ebenso die Thonerde erhitzt und sie zum Schmelzen bringt, worauf sie durch den Strom zerlegt wird.

Die beiden Abbildungen Fig. 263 und 264 [4]) erläutern die Einrichtung des Ofens nach Héroult.

Ein auf dem Boden isoliert aufliegender, oben offener Kasten a aus Eisen oder einem anderen Metalle wird mit einer starken Aus-

[1]) Borchers. Elektrometallurgie 1891, p. 62.
[2]) Compt. rend. **119**, p. 936.
[3]) D.R.P. Nr. 47 165 vom 8. Dez. 1887.
[4]) Aus Vogel-Rössing. Handb. d. Elektrot. u. Elektrometall. Stuttgart 1891.

fütterung A von Kohleplatten versehen, welche unter sich durch einen Kohlekitt (Teer, Melasse oder Sirup) verbunden werden. Um die ganze Verbindnng möglichst gut leitend zu machen, wozu eine innige Berührung gehört, wird der Kasten a um das Bassin aus Kohle herum gegossen.

Im Kasten stecken die Stifte a_1, a_2 u. s. w. aus Kupfer, welche zur Befestigung des negativen Leitungskabels dienen. In den Tiegel A taucht die positive Elektrode B, welche aus den Kohleplatten b, b_1, b_2 u. s. f. zusammengesetzt ist; diese Platten können entweder dicht aufeinander gelegt oder mit Zwischenräumen versehen sein, die dann mit leitendem Materiale wie weiche Kohle oder Kupfer ausgefüllt sind. Am oberen Ende werden die einzelnen Platten durch das Rahmenstück g

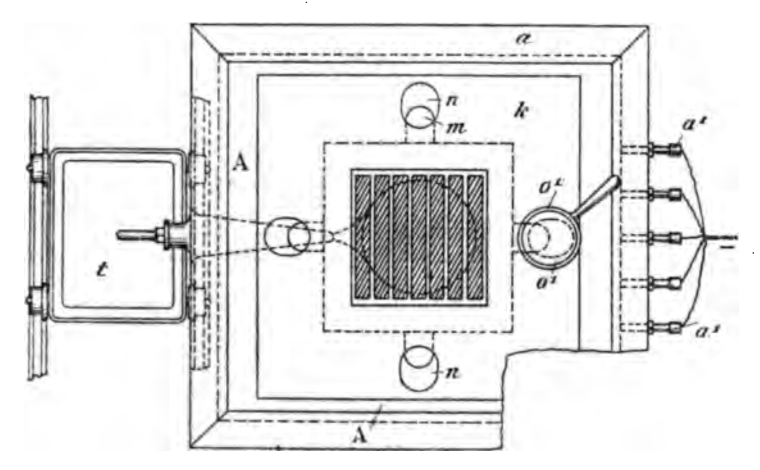


Fig. 264. Aluminiumgewinnung nach Héroult.

zusammengefasst, an dem sich die Oese e zum Aufhängen der Elektrode an eine Kette zum Aufziehen und Niederlassen von B befindet. An dem mittleren Rahmenstück h wird das positive Leitungskabel befestigt.

Mit Ausnahme eines für die senkrechte Bewegung des Kohlenbündels nötigen Spielraums i wird die Oeffnung des Bassins B durch Graphitplatten k überdeckt, worin einige Oeffnungen n zur Materialeinführung vorhanden sind. Entsprechend diesen Oeffnungen n sind an den Seitenwänden des Tiegels die Aussparungen m; die Kanäle mn dienen auch für die Ableitung der im Tiegel entwickelten Gase. Die mit einer Einfassung o_1 und Griff o_2 versehenen beweglichen Platten o dienen zum Zudecken der Löcher n während der verschiedenen Phasen des Schmelzprozesses. Zwischen der Graphitplatte k und dem Rande des Kastens a befindet sich eine Ausfüllung k_1 von Holzkohlenpulver.

Die Inbetriebsetzung erfolgt in folgender Weise: Der Schmelztiegel wird mit Kupfer in zerkleinertem Zustande beschickt, und dieses durch Senken des Kohlebündels im Flammenbogen eingeschmolzen. Nun bringt man Thonerde auf das als Kathode fungierende Kupferbad und zieht die Elektrode B etwas höher: der Strom geht durch die Thon-

erde, schmilzt sie zu klarer Flüssigkeit und zerlegt sie sogleich in Aluminium und Sauerstoff. Während ersteres sich mit dem Kupfer legiert, geht letzterer zur Kohleanode, mit der er sich zu Kohlenoxyd vereinigt, welches aus dem Tiegel entweicht.

Man speist nun den Tiegel ganz nach dem Fortschreiten der Metallgewinnung weiter, stetig oder mit Unterbrechungen, und giebt je nach Bedarf Kupfer oder Thonerde nach, indem man den Stromwiderstand durch Höher- oder Tieferstellen des Kohlebündels reguliert.

Von Zeit zu Zeit erfolgt ein Abstich des blauglühenden Metalls in die Ingotform t, wobei die Anode aus dem Bade herausgenommen wird.

Die zur Durchführung dieses Prozesses angewandte Stromstärke beträgt 12000 bis 13000 Amp. bei 12 bis 15 Volt Spannung.

Indessen ist man nicht auf die Herstellung von Aluminiumlegierungen beschränkt, sondern kann auch direkt, wenigstens ziemlich reines Aluminium herstellen. Zu dem Ende werden nach Kleiner-Fiertz [1]) die zu reduzierenden Alkalidoppelfluoride in Gefässe gebracht, deren Wandungen mit Bauxit oder Thon gefüttert sind, und in welche die verstellbaren Elektroden von oben und unten einmünden. Der Lichtbogen schmilzt die gepulverten Massen, wobei sich das Aluminium an der unteren negativen Elektrode abscheidet, während der Elektrolyt sich durch Aufnahme der Thonerde aus der Auskleidung der Gefässe regeneriert.

Es muss auffallen, dass bei der elektrolytischen Abscheidung des Aluminiums aus Salzen wie Kryolith oder aus Lösungen von Thonerde in geschmolzenem Kryolith etc. das abgeschiedene Metall am Boden des Schmelzgefässes bleibt, trotzdem das spezifische Gewicht des Aluminiums (= 2,7) kleiner ist als das des Kryoliths (= 3). Der Grund dafür ist in einer Aenderung der spezifischen Gewichte der geschmolzenen Massen zu suchen, bei denen gerade die umgekehrten Verhältnisse statthaben, wie folgende Tabelle zeigt [2]).

	Spezifische Gewichte	
	Geschmolzen	Erstarrt
Käufliches Aluminium	2,54	2,66
Käuflicher grönländischer Kryolith	2,08	2,92
Kryolith mit Thonerde gesättigt	2,35	2,90
Kryolith mit Aluminiumfluorid, $Al^2Fl^6 . 6NaFl + 2Al^2Fl = 3(Al^2Fl^6 . 2NaFl)$	1,97	2,96
Dasselbe Salzgemisch mit Thonerde gesättigt	2,14	2,98

Nach dem Verfahren von Héroult und dem von Kleiner-Fiertz arbeitet, allerdings mit einigen, der Oeffentlichkeit nicht übergebenen Abänderungen von Kiliani die Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen (Schweiz) — eine der grossartigsten elektrochemischen Anlagen.

Die genannte Gesellschaft hat das Recht, dem Rheinfall pro Sekunde 20 cbm Wasser zu entnehmen, was bei einer Fallhöhe von 20 m

[1]) D.R.P. Nr. 42022.
[2]) J. W. Richards, Journ. of the Frankl. Inst. 137, p. 51.

etwa einer Kraft von 3000 Pferdekräften entspricht. Die ältere Anlage, welche von der „Schweizerischen Metallurgischen Gesellschaft" 1888 übernommen ist, umfasst zwei Dynamomaschinen mit zugehöriger, unmittelbar gekuppelter Horizontalturbine. Die Dynamomaschinen haben bei 180 Umläufen in der Minute 6000 Amp. bei 15 bis 20 Volt.

Bei der im Jahre 1889 erfolgten neuen Anlage sind Vertikalturbinen — Reaktionsturbinen nach dem Systeme Jonval — angewendet und die Maschinen über dieselben gesetzt, indem man dem unmittelbar auf die Turbinenwelle gesetzten Anker eine horizontale Lage gab. Diese Anordnung erzielte sine so grosse Raumersparnis, dass die Anlage für 1500 Pferdekräfte nicht mehr Länge in Anspruch nahm als die alte für 300 Pferdekräfte.

Im Souterrain ist der Ablaufkanal mit den einmündenden Saugröhren, darüber stehen im Parterre die Turbinen mit den Regulatoren und im ersten Stocke die Dynamos. Ueber bezw. auf den Dynamos führt eine Galerie durch den Maschinenraum.

Die Turbinenanlage, welche zwei Turbinen für je 600 Pferdekräfte und eine für 300 Pferdekräfte umfasst, ist von der Aktiengesellschaft „Escher, Wyss & Co." in Zürich ausgeführt worden. Das Wasser wird den Turbinen durch eine Rohrleitung aus Eisenblech zugeführt, die 2,5 m Durchmesser hat; diese Weite ist ausreichend, um den drei Turbinen die benötigte Wassermenge von 10 cbm in der Sekunde zuzuführen, welche vorerst dem Rhein entnommen werden; drei weitere Turbinen sind neu aufgestellt, womit nun die volle, zur Verfügung stehende Wasserkraft ausgenutzt werden kann.

Aus dem Zuführungsrohr zweigen die Zuleitungen zu den einzelnen Turbinen ab, und in diese Zuleitungen sind Drosselklappen eingeschaltet, welche mit Regulatoren in Verbindung stehen und dadurch die Umdrehungszahl der Turbine bei wechselnder Belastung konstant erhalten; diese Umdrehungszahlen betragen bei den grossen Turbinen 225 Umläufe in der Minute und bei den kleineren 350 Umläufe pro Minute. Eine Sicherheitsvorrichtung gestattet, den Durchfluss des Wassers durch eine Turbine fast augenblicklich zu hemmen, wenn der Strom der betreffenden Dynamomaschine plötzlich unterbrochen und die Turbine dadurch entlastet wird.

Fig. 265[1]) zeigt eine solche Turbine in Vertikalansicht, aus welcher die Anordnung des Druck- und des Saugrohres zu erkennen ist.

Die Dynamomaschinen, welche unmittelbar mit der Welle der Turbine gekuppelt sind und horizontal liegen, sind 24polige Maschinen. Der Magnetkranz ist aus einem Stücke in der Giesserei „Oerlikon" gegossen und wiegt ohne Kupferwickelung bei 3,6 m Durchmesser 12000 kg; der innere Durchmesser, in welchen die Armatur eingeschoben wird, beträgt 2,43 m. Letztere besitzt die Eigentümlichkeit, dass die Drähte nicht aussen auf dem Armatureisen aufliegen, sondern in Oeffnungen, die sich dicht an der Peripherie des letzteren befinden, gelagert sind („Trommeltyp"; Patent C. E. L. Brown); der Durchmesser des Kollektors beträgt 1,8 m. Die grosse Abmessung war durch die ausserordentliche Stromstärke von 7000 Amp. bedingt, welche das bis jetzt erreichte Höchstmass bei Gleichstrommaschinen betragen dürfte.

---

[1]) Aus Wilke, Elektricität. Spamer, Leipzig 1895.

Entsprechend der Polzahl schleifen auf dem Kollektor 24 Bürsten, welche den Strom abführen; jede Bürste ist aus fünf Einzelbürsten von 50 mm Breite zusammengesetzt.

Zur Entnahme des Wassers aus dem Rheine ist oberhalb des Falles eine schräg in den Fluss führende Mauer gebaut, welche das Wasser in den Zuführungskanal leitet; durch diesen wird es dann weiter in die Rohrleitung übergeführt und gelangt dann in die Turbinen, aus denen es durch einen Ableitungskanal dem Rheine unterhalb des Falles wieder zugeführt wird.

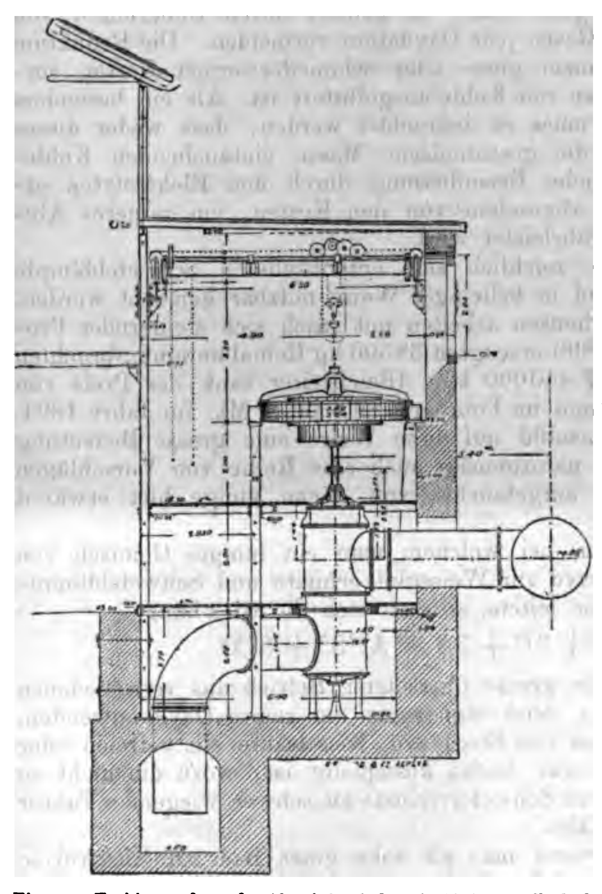


Fig. 265. Turbinenanlage der Aluminiumindustrie-Aktiengesellschaft in Neuhausen.

Neuerdings stellt die Aluminiumindustrie - Aktiengesellschaft reines Aluminium aus Aluminiumsulfid dar nach einem Verfahren, über welches Einzelheiten nicht bekannt geworden sind, welches aber nach der Patentschrift[1]) eine Reihe von Vorzügen hat.

Das Aluminiumsulfid kann bei der Elektrolyse in den flüssigen Zustand übergeführt und in demselben erhalten werden, und zwar entweder durch die von dem elektrischen Strome erzeugte Wärme selbst oder durch Ofenhitze. Bemerkenswert ist, dass bei dem Verfahren die Kohleelektrode, welche in das flüssige Aluminiumsulfid eintaucht, nicht leidet, vielmehr sich unverändert hält, weil die Kohle stets auf einer Temperatur gehalten wird, welche niedriger ist als die, bei welcher sich Kohle und Schwefel verbinden; ferner geht die Reduktion bei verhältnismässig geringer Stromstärke vor sich; endlich werden Kurzschlüsse vermieden, weil das spezifisch schwerere Aluminium sofort sich zu Boden senkt.

Als Lösungsmittel für das Aluminiumsulfid empfiehlt sich die Anwendung von Chlorkalium und Chlornatrium.

[1]) D.R.P. Nr. 68 909.

Setzt man unter Anwendung äusserer Wärme die so erhaltene Mischung der Einwirkung eines schwach gespannten Stromes von $2^1/_2$ bis 3 Volt aus, so erhält man sehr reines Aluminium fast quantitativ ausgeschieden. Erscheint es zweckmässig, das Bad durch die Stromwärme selbst flüssig zu erhalten, so braucht man etwa 5 Volt Spannung.

Das Bad verhütet zwar an sich schon die Oxydation des Sulfides, doch kann man, um ganz sicher zu gehen, durch Ueberleiten von reduzierend wirkenden Gasen jede Oxydation vermeiden. Die Reduktion wird am besten in einem guss- oder schmiedeeisernen Kasten vorgenommen, welcher oben mit Kohle ausgefüttert ist. Als ein besonders vorteilhafter Umstand muss es betrachtet werden, dass weder dieses Futter, noch die in die geschmolzene Masse eintauchenden Kohleelektroden eine schädliche Beeinflussung durch den Elektrolyten erfahren, wodurch, ganz abgesehen von den Kosten, ein reineres Aluminium als früher gewährleistet wird.

Die in der Anode reichlich sich entwickelnden Schwefeldämpfe können aufgefangen und in beliebiger Weise nutzbar gemacht werden.

Die Werke in Neuhausen arbeiten mit rasch sich steigernder Produktion; während sie 1890 erzeugten 38500 kg Reinaluminium, brachten sie es 1893 bereits auf 440000 kg. Gleichzeitig sank der Preis von 27,60 Mk. pro Kilogramm im Februar 1890 auf 4 Mk. im Jahre 1894.

Da das Aluminiumsulfid auf diese Weise eine grosse Bedeutung gewonnen hat, so sind naturgemäss auch eine Reihe von Vorschlägen zu seiner Darstellung aufgetaucht, von denen einige hier erwähnt werden mögen.

Das alte Verfahren, bei welchem man ein inniges Gemisch von Kohle und Aluminiumoxyd zur Weissglut erhitzte und Schwefeldämpfe über die glühende Masse leitete, so dass sich die Gleichung

$$Al^2O^3 + 3C + 3S = Al^2S^3 + 3CO$$

erfüllte, ist für einen ins grosse übersetzten Betrieb aus verschiedenen Gründen nicht geeignet; denn man muss ein reines Oxyd anwenden, also entweder natürliches von Eisenoxyd, Kieselsäure etc. befreien oder künstliches anwenden, was beides kostspielig ist, wozu die nicht zu vermeidenden bedeutenden Schwefelverluste als schwer wiegender Faktor mit in die Rechnung fallen.

Nach Gruy [1]) gewinnt man ein sehr gutes Bad zur Elektrolyse von Aluminiumsulfid auf folgende Art:

Wenn man in geschmolzenes Natriumsulfid allmählich Natriumaluminiumchlorid einträgt, so bildet sich Aluminiumsulfid und Chlornatrium. Analog dem Chlorid verhält sich das Fluorid des Aluminiums:

$$3Na^2S + Al^2Fl^6 = 6NaFl + Al^2S^3.$$

Auf diese Art kann man aus Kryolith direkt ein Aluminiumsulfidbad gewinnen.

Um die Benutzung des teuren Kryoliths zu umgehen, kann man nach Gruy auch folgendermassen verfahren: Durch Aufschliessen von Thon mittelst Schwefelsäure erhält man Aluminiumsulfat; schmilzt man dieses mit Natriumfluorid, so entsteht Natriumsulfat und Aluminiumfluorid bezw. Kryolith:

---

[1]) Gruy, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 291.

$$Al^2(SO^4)^3 + 6NaFl = Al^2Fl^6 + 3Na^2SO^4$$

oder

$$Al^2(SO^4)^3 + 12NaFl = Na^6Al^2Fl^{12} + 3Na^2SO^4.$$

Es wäre unpraktisch und kostspielig, wollte man das Aluminiumfluorid isolieren; zweckmässig reduziert man daher dies Natriumsulfat gleich, indem man in die geschmolzene Masse Kohle einträgt, zu Natriumsulfid, welches sich dann mit dem Fluorid zu Aluminiumsulfid und Natriumfluorid umsetzt. Dieses Reaktionsgemisch kann man dann direkt als elektrolytisches Bad zur Abscheidung von Aluminium verwenden.

Zu beachten ist bei der Fabrikation des Aluminiumsulfids, dass sowohl die Fluoride wie auch Natriumsulfid jedes feuerfeste Material stark angreifen, was eine Verunreinigung der Schmelze zur Folge hat. Dieser Uebelstand lässt sich vermeiden, wenn man die Schmelzung in einem Flammenofen vornimmt, dessen Herd, soweit er von der Schmelze berührt wird, aus Eisen besteht und mit Wasserkühlung versehen ist. Dadurch bildet sich aus der geschmolzenen Masse auf der Oberfläche des Eisens eine Kruste, die das Eisen vor dem schädlichen Einflusse der Schmelze schützt. —

Von anderen Verfahren wird das von Hall von der Pittburg Reduction Co. seit ca. 6 Jahren betrieben und damit täglich ca. 1500 Pfund Aluminium hergestellt. Das Verfahren beruht auf der Löslichkeit der Thonerde in den Doppelfluoriden des Aluminiums und der Alkalimetalle; Kryolith vermag z. B. im feuerflüssigen Zustande 25 % Thonerde aufzunehmen [1]).

Die Elektrolyse findet in eisernen Kasten statt, welche mit einer Kohleschicht ausgefüttert sind. Der Längsrichtung der Behälter nach befindet sich oberhalb derselben eine kupferne Platte, von welcher mittelst Kupferstangen die Kohlencylinder als positive Elektroden in das Bad im Tiegel eintauchen. Diese Platte steht mit dem positiven Pole der Dynamomaschine in Verbindung. An der Aussenseite des Kastens ist eine zweite Kupferplatte angebracht, welche mit dem negativen Pole der Dynamomaschine verbunden wird [2]).

Die Anode besteht aus einer Reihe Kohlestäbe von ca. 75 mm Durchmesser und 300 mm Länge; dieselbe wird bei der Elektrolyse durch den abgeschiedenen Sauerstoff aufgezehrt.

Beim Beginn der Arbeit bringt man auf den Boden des Tiegels ein Flussmittel, welches aus einem Doppelfluorid von Aluminium und Calcium und aus Fluorkalium oder Fluornatrium mit 3 bis 4 % Chlorcalcium besteht [2]); ist dasselbe durch die Stromwärme eingeschmolzen. so giebt man die Thonerde nach.

Zur Darstellung der Thonerde dient der Bauxit der „Georgia Bauxite and Mining Co.“, der folgende Zusammensetzung haben soll:

Aluminiumoxyd, Al^2O^3	61,05 %
Eisenoxyd, Fe^2O^3	0,21 „
Kieselsäure, SiO^2	2,137 „
Titansäure	4,047 „
Wasser, H^2O	32,577 „

---

1) J. W. Langley, Journ. Amer. Soc. 1894, p. 49.
2) Kroupa, Berg- u. Hüttenm. Jahrb. 42, IV, p. 447.

Durch regelmässiges Eintragen von Thonerde und Ausschöpfen von Aluminium gestaltet sich das Verfahren zum ununterbrochenen Betriebe.

Bei der Gewinnung von 1 kg Aluminium wird ca. 1 kg Anodenkohle bei einem Aufwande von 40 elektrischen Pferdekraftstunden verbraucht. Theoretisch würde die Ausbeute bei 7 Volt Spannung 1,43 kg betragen, so dass man ein Ausbringen von 70 % erhält.

Ueber den Verlauf des Prozesses existieren noch verschiedene Ansichten, doch nimmt man im allgemeinen an, dass durch den elektrischen Strom das Aluminium auf der Kathode nur aus dem Fluoraluminium ausgefällt wird, wobei das freigewordene Fluor an der Anode wieder aus der in der Schmelze verteilten Thonerde das Aluminium aufnimmt und der Sauerstoff der Thonerde mit der Kohle der Anode sich verbindet.

In derselben Weise arbeitet das Verfahren von Minet in den Aluminiumwerken zu St. Michel in Savoyen, wo von einer zur Verfügung stehenden 30000pferdigen Wasserkraft einstweilen 6000 Pferdekräfte ausgenutzt werden. Man arbeitet mit einer Stromstärke von 3600 Amp., einer Anodenstromdichte von 1 Amp. per Quadratcentimeter und einer Kathodenstromdichte von 0,5 bis 2,5 Amp. per Quadratcentimeter. Als Elektrolyt dient Aluminiumfluorid-Natriumfluorid; zur Regeneration des Bades [1]) wird ein Gemenge von 48,2 Teilen teilweise entwässertem Thonerdehydrat, 24,3 Teilen Kryolith, 27,5 Teilen Aluminiumoxydfluorid nebst den entsprechenden Mengen Kochsalz verwendet.

Als negative Elektrode dient ein mit Kohle ausgekleidetes Gefäss, auf deren Oberfläche das Aluminium abgeschieden wird, worauf es niedersinkt, sich am Boden ansammelt und zeitweise durch eine Abstichöffnung abgelassen wird. Eine solche Ausfütterung mit Kohle hält 20 bis 30 Tage, da sie durch den dünnen Aluminiumüberzug vor zu rascher Zerstörung geschützt wird.

Man arbeitet mit einer Badspannung von 4,55 Volt und braucht zur Gewinnung von 1 kg Aluminium in der Stunde 31,3 Pferdestärken [2]).

Es mag erwähnt werden, dass Borchers die Herstellung von Aluminium nach den Methoden von Hall und Minet — oder wenigstens nach dem, was darüber bekannt geworden ist — für unmöglich hält.

Ausserordentlich gross ist die Zahl der Patente, welche auf Methoden zur elektrolytischen Aluminiumgewinnung genommen sind, doch ist mit den besprochenen die Zahl derjenigen, welche wirklich in grösserem Massstabe in Ausübung sind, erschöpft. Auf die anderen soll daher verzichtet werden.

Es sei aber noch ein Apparat von Borchers [3]) wiedergegeben, welcher zu Versuchszwecken und Demonstrationen Aluminium und seine Legierungen herzustellen gestattet. Derselbe ist in der Fig. 266 abgebildet.

In einen mit Bodenplatte B aus Chamotte versehenen Eisenblechtiegel F wird zunächst die Kathode K, eine kleine Stahlplatte, eingesetzt und durch das Kupferrohr R unter Vermittlung der Klammer V mit der Stromleitung verbunden. Nun füttert man den Tiegel T durch Einstampfen mit Aluminiumoxyd (bezw. dem Oxyde des Metalles, welches man darstellen will) so, dass nur die Oberfläche der Platte K frei bleibt. Durch den Deckel D hängt man während des Betriebes die

[1]) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1893. p. 491.
[2]) Cf. Minet. Compt. rend. 1890. p. 342. 1190. u. 1891. p. 231. 1215.
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 2. p. 41.

Kohlenanode A ein: dieselbe ist durch die eiserne Klammer, deren ebenfalls eiserne Führungsstange und den mit Hilfe einer Kupfermuffe befestigten Draht P ebenfalls mit der Stromleitung in Verbindung gebracht. Die eiserne Führungsstange ist in einem Gusseisenfusse U eingeschraubt, auf welchem, aber isoliert durch eine Schieferplatte J, auch der Tiegel steht. Damit sich während des Betriebes das abzuscheidende Metall nicht mit dem Kathodenmateriale legiert, ist Rohr R zum Kühlen eingerichtet, zu diesem Zwecke also mit Wasserzuflussrohr E und dem Ablaufrohre X versehen, während eine nicht ganz bis oben reichende Scheidewand in der Mitte des Rohres R das Wasser zwingt, bis oben an den oberen Rohrboden zu steigen.

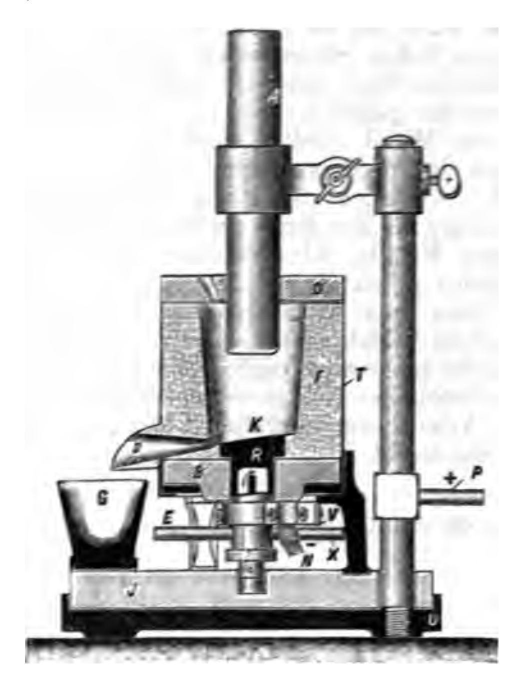


Fig. 266.
Borchers' Versuchsapparat zur Aluminiumdarstellung.

Durch ein Stichloch S kann man während des Betriebes das abgeschiedene Metall abstechen und in dem Eingusse G auffangen.

Der Betrieb gestaltet sich folgendermassen: Das Stichloch S wird mit einem Thon- oder Oxydpfropfen verschlossen, worauf man etwas Aluminium auf den Tiegelboden bringt: nun nähert man die Anode der Kathode. Ist erstere konisch zugespitzt, so wird sich bei der Berührung der Kohlespitze mit dem am Boden liegenden Metalle die Kohle schnell und hoch erhitzen. Besitzt die Anode die in der Figur angenommene Form, so kann man auch einen dünnen Kohlestift zwischen die Elektroden setzen und auch so schnell die erforderliche Schmelztemperatur für den Elektrolyten erzielen. Diesen (Salz-Oxyd-Sulfidgemische) streut man nun durch eine Deckelöffnung allmählich in den Apparat ein, worauf Schmelzung und Elektrolyse eintritt.

Bedingung für das Funktionieren des Apparates ist, dass das abzuscheidende Metall schwerer ist als der Elektrolyt, und dass sein Schmelzpunkt nicht zu hoch (bis 1000°) liegt.

Eine Verunreinigung des abzuscheidenden Metalles ist bei richtiger Kühlung kaum zu befürchten. Da der Tiegel auf allen Seiten freisteht, so wird meist die Luftkühlung genügen, um die Oxydschicht F im Tiegel T zu erhalten; da das Kathodenmaterial gekühlt wird, kann auch durch dessen Berührung keine Verunreinigung erfolgen.

Der Apparat wird von E. Leybolds Nachfolger in Köln a. Rh. gebaut.

Schliesslich ist noch der Versuche zu gedenken, die die elektrolytische Abscheidung des Aluminiums auf nassem Wege zu bewerk-

stelligen streben. Dieselben hatten lange Zeit keinen Erfolg und zwar war das nach Nahnsen darauf zurückzuführen, dass das Aluminium in feiner Verteilung nach der Gleichung

$$Al^2 + 6H^2O = Al^2(OH)^6 + 3H^2$$

Wasser zersetzt. Er fand, dass schon bei 40°, also bei einer Temperatur, die bei den notwendigen hohen Stromdichten leicht erreicht wird, nur Thonerdehydrat abgeschieden wird, dass man dagegen Metall niederschlagen kann, wenn man mit gekühlten Lösungen arbeitet; bei + 4° soll auf diese Weise nur Metall erhalten werden [1]).

Rietz und Herold [2]) wollen die Wiederauflösung des abgeschiedenen Aluminiums (durch Alkali) vermeiden und stellen daher alkalifreie Aluminiumtraubenzuckerlösungen her, aus denen ein Reinmetall, oder nach Zusatz von Cyaniden anderer Metalle, Aluminiumlegierungen durch Elektrolyse gewonnen werden sollen.

Es ist zweifellos richtig, dass man Aluminium aus wässerigen Lösungen abscheiden kann; ob solche Verfahren indessen eine praktische Bedeutung gewinnen können, bleibt mindestens fraglich, wenn man bedenkt, dass die Zersetzung geschmolzener Halogenverbindungen 4 bis 5 Volt erfordert, während die Anwendung gekühlter Lösungen eine Spannung von über 10 Volt nötig macht.

Cer, Ce = 140.

In etwas grösseren Mengen ist das Cer 1875 von Hillebrand und Norton im Bunsenschen Laboratorium und nach dessen Methode durch elektrolytische Zersetzung des wasserfreien Chlorürs dargestellt worden [3]). Dieses bereiteten sie aus dem reinen basischen Sulfat [4]). indem sie dasselbe in Salzsäure lösten, durch Chlorbaryum von Schwefelsäure befreiten und, sobald weder Schwefelsäure noch Chlorbaryum eine Fällung mehr erzeugte, auf einem Sandbade zur völligen Trockne verdampften. Zur Beseitigung jeder Spur von Feuchtigkeit, welche die Bildung basischer Verbindungen veranlassen und den Erfolg des Versuchs gefährden würde, mischt man das in einer warmen Reibschale pulverisierte Chlorür mit vorher sorgfältig von aller Feuchtigkeit befreitem Salmiak, erhitzt das Gemisch unter einer Decke von Salmiakpulver in einem Platintiegel bis zur teilweisen Verflüchtigung des Salmiaks und bringt es zur Elektrolyse.

Apparat und Versuchsanordnung sind die bei Bunsen übliche, die in diesem Handbuche mehrfach erörtert ist.

Nach Beendigung der Elektrolyse wird das Reaktionsprodukt in eine erwärmte Reibschale gebracht, zerstossen und die Metallkugeln herausgesucht; an dem die Kathode bildenden Platindraht fand sich meist ein 2 bis 6 g schweres Stück von Cer vor.

Um aus den bei jedem Versuche hinterbleibenden Rückständen die reinen Chloride zurückzugewinnen, übergiesst man die von allen auslesbaren Bruchstücken — des Zersetzungstiegels — befreiten Salz-

[1]) D.R.P. Nr. 46753 von 1888.
[2]) D.R.P. Nr. 58136 von 1890.
[3]) Pogg. Ann. Phys. Chem. **156**, p. 466.
[4]) Nach Bunsen, Pogg. Ann. Phys. Chem. **155**, p. 366.

rückstände mit verdünnter Salzsäure, wobei unter stürmischer Entwickelung von Wasserstoff und etwas selbstentzündlichem Siliciumwasserstoff eine Lösung erhalten wird, welche durch Abdampfen von Kieselsäure befreit und mit Ammoniak gefällt wird; der Niederschlag wird mit Oxalsäure gekocht und so das reine oxalsaure Cer gewonnen, das durch Glühen in Oxyd übergeführt und durch Salzsäure in Chlorür verwandelt wird.

Das so gewonnene Cer hat Farbe und Glanz des Eisens und ist sehr politurfähig; in trockener Luft erhält sich der Glanz ziemlich lange, an feuchter Luft läuft es sehr bald gelb, blau und grau an; das durch Umschmelzen erhaltene Metall besitzt die Härte des Kalkspats und ist in hohem Grade duktil: es lässt sich zu Platten aushämmern, zu Blech walzen und in der Wärme zu Draht pressen. Das spezifische Gewicht des elektrolytisch abgeschiedenen Metalls ist 6,628; das des unter Kalium-Natriumchlorid umgeschmolzenen 6,728. Der Schmelzpunkt des Cers liegt in der starken Rotglühhitze und ist niedriger als der des Silbers, aber erheblich höher als der des Antimons.

Die Entzündungstemperatur des Cers in Luft und Sauerstoff liegt viel niedriger als die des Magnesiums; es genügt, dasselbe mit einer Nadel zu ritzen oder einen Cerdraht mit dem Messer zu schaben, um die abspringenden Metallspäne zu entflammen; man kann mit dem Metalle trotz seiner Duktilität und Weichheit, wie mit einem Feuerstahl, an einem Flintenstein Funken schlagen, die eine Verbrennungserscheinung von prachtvollem Glanze darstellen; mit Cer, welches so geringe Spuren von Platin enthält, dass seine Duktilität dadurch noch nicht wesentlich beeinträchtigt wird, zeigt sich das Verbrennungsphänomen in noch auffallenderer Weise.

Das Cer verbrennt in Luft und Chlor mit grossem Glanze. Reines Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur von Cer nur langsam unter Bildung von Ceroxydulhydrat zersetzt; kalte konzentrierte Schwefelsäure und kalte rauchende Salpetersäure sind ohne Einwirkung, während sie, verdünnt, ebenso wie Salzsäure lösen.

Um das Cer, welches mit Lanthan und Didym vergesellschaftet vorkommt, von diesen zu trennen, bedient sich Bricout[1]) des Cerbichromats; dasselbe, von der Zusammensetzung $CeO^2, 2CrO^3 . 2H^2O$, scheidet sich bei der Elektrolyse der betreffenden Carbonate in Chromsäure unter der Einwirkung eines Stromes von 2,5 bis 3 Volt Spannung auf einer Anode von grosser Oberfläche in kleinen, orangeglänzenden Krystallen ab, während Lanthan und Didym in Lösung bleiben. Wird das Cerbichromat mit heissem Wasser behandelt, so geht es zuerst in gelbes Chromat, darauf in Cerhydroxyd über.

Es gelingt so, aus den aus Cerit hergestellten käuflichen Oxyden direkt reines Cersalz herzustellen.

Lanthan, La = 138,2,

wurde ebenfalls von Hillebrand und Norton durch Elektrolyse von Lanthanchlorür in erheblicheren Mengen dargestellt.

Das Chlorür wurde durch Fällen des schwefelsauren Salzes mit Oxalsäure, Glühen des Oxalates und Auflösen des dadurch gebildeten

[1]) Compt. rend. 1894. p. 145; cf. Erk, Zeitschr. f. Chem. 1871, p. 100.

Oxydes in Chlorwasserstoffsäure erhalten; wasserfrei wurde es durch Glühen mit Salmiak.

Die Darstellung ist genau wie die des Cers, ebenso schliessen sich die Eigenschaften des Lanthans eng an die des Cers an; nur ist es weniger luftbeständig, läuft schon in trockener Luft stahlblau an, ist nicht so duktil und etwas härter. Das spezifische Gewicht wurde bei dem direkt abgeschiedenen Metalle zu 6,163, bei dem umgeschmolzenen zu 6,049 gefunden. Die Entzündungstemperatur in Luft und Sauerstoff liegt höher als die des Cers; Späne, welche bei dem Bohren, Feilen, Ritzen, Schaben, Schlagen an Feuerstein etc. erhalten werden, entzünden sich nicht an der Luft von selbst, verbrennen aber in der Flamme mit prachtvoller Lichterscheinung.

Ganz rein war das Metall übrigens nicht. 100 Teile desselben bestanden aus:

Lanthan	98,95
Didym	0,51
Eisen	0,42
Silicium	0,22
Cer	—
Aluminium	—

Didym, Di = 142,

ist ebenfalls und auf demselben Wege wie die beiden vorigen von Norton und Hillebrand[1]) elektrolytisch aus Chlorür abgeschieden worden.

In seinen Eigenschaften schliesst es sich mehr dem Lanthan als dem Cer an. Die Farbe ist nicht rein weiss, sondern zeigt einen deutlichen Stich ins Gelbliche; angezündet verbrennt das Metall mit blendender Lichterscheinung. Von polierten Flächen des Didymmetalls reflektiertes Licht zeigt die Absorptionsstreifen, welche das Didymoxydul unter denselben Umständen erkennen lässt, nicht.

Das spezifische Gewicht des umgeschmolzenen Metalls ergab sich zu 6,544.

Gallium, Ga = 69,8,

wurde 1875 von Lecocq de Boisbaudran in der Zinkblende von Pierrefitte (Hautes-Pyrénées) entdeckt. Behufs Darstellung des Metalles wird die Blende mit Königswasser behandelt, und die filtrierte Lösung mit Zink reduziert; man filtriert ausgeschiedenes Blei, Kupfer, Cadmium etc. ab und kocht das Filtrat bei Gegenwart von Zink bis zur Abscheidung einer weissen Fällung, welche abfiltriert, in Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; man filtriert wiederum und leitet, nachdem man Natriumacetat und Essigsäure dem Filtrate zugefügt hat, von neuem Schwefelwasserstoff ein, wobei ein Gemisch von Gallium- und Zinksulfid niedergeschlagen wird, welches man in Salzsäure löst. Das Zink kann auf verschiedene Weise, z. B. durch fraktionierte Fällung mit Ammoniak oder Soda, grösstenteils entfernt werden; oder man kann mit Baryum- oder Calciumcarbonat das Galliumoxyd ausfällen, wobei das Zink in Lösung bleibt. Das Gallium-

---

[1]) Hillebrand & Norton, Pogg. Ann. Phys. Chem. **156**, p. 466.

oxyd wird in Sulfat übergeführt, dieses mit Aetzkali übersättigt und dann in konzentrierter Lösung zwischen Palatinelektroden elektrolysiert. Zum guten Gelingen der Elektrolyse ist es erforderlich, dass die Anode 6- bis 10mal grösser gewählt wird als die Kathode [1]).

Das abgeschiedene Gallium wird unter warmem Wasser von dem Elektrodenbleche abgeschabt.

Gallium ist silberweiss, ziemlich hart und spröde; es schmilzt bei 30,15 ° [1]).

Thallium, Tl = 203,6.

Das Thallium findet sich in kleiner Menge in vielen Schwefelkiesen und Kupferkiesen und in einigen lithiumhaltigen Glimmern; werden die Kiese geröstet, so entweicht das Thallium mit dem Flugstaube, der denn auch das geeignetste Material zur Gewinnung des seltenen Metalles darstellt. Man zieht denselben mit kochendem Wasser aus, fällt die konzentrierte, klare Lösung mit Salzsäure, wäscht den Niederschlag und trägt ihn allmählich in sein halbes Gewicht heisser Schwefelsäure ein, worauf man bis zum Vertreiben der Salzsäure und des grössten Teils der Schwefelsäure erhitzt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, und die Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Arsen, Antimon, Wismut, Quecksilber und Silber zu fällen. Zum Filtrate setzt man Ammoniak, um Eisen und Aluminium zu fällen. Aus der filtrierten und konzentrierten Lösung krystallisiert reines Thalliumsulfat, welches gelöst und in gewöhnlicher Weise durch Elektrolyse zersetzt wird. Das ausgeschiedene Metall wird umgeschmolzen und in Barren gegossen [2]).

Das so hergestellte Metall ist rein, bläulich weiss, weicher als Blei, ist sehr geschmeidig, aber wenig zähe; sein spezifisches Gewicht ist 11,9. Es schmilzt bei 290 ° und lässt sich im Wasserstoffstrome destillieren.

Zinn, Sn = 117,5.

Die Methoden, das Zinn aus Erzen auf elektrolytischem Wege zu gewinnen, sind spärlich und bisher praktisch nicht bewährt; besser gelingt die Wiedergewinnung des Zinns aus Abfällen, namentlich von Weissblech.

Ein Vorschlag von Burghardt [3]) will das fein gepulverte Erz mit 3 bis 4 % Kohle mischen und mit einem Ueberschuss von Aetznatron verschmelzen; ist das Erz arsen-, antimon- oder schwefelhaltig, so muss es vorher geröstet werden, was sonst nicht nötig ist. Aus der Natronschmelze wird das gebildete Stannat mit Wasser ausgelaugt, und die Lösung bei 60 ° elektrolysiert.

Als Kathoden sollen Platten von Zinn, Eisen oder einem anderen Metalle, als Anoden Eisenplatten Verwendung finden.

Für Erze ist Burghardts Verfahren jedenfalls nicht geeignet, während es für eine elektrolytische Verarbeitung von Weissblechabfällen sich wohl wird anwenden lassen.

---

[1]) Compt. rend. 1875, 1878, 1880.
[2]) Cf. Lepierre, Compt. rend. **116**, p. 580.
[3]) D.R.P. Nr. 49682.

Vortmann und Spitzer[1]) führen das Zinn in Sulfostannat über, indem sie schwefelfreie Abfälle (wie Weissblech) und Erze mit Schwefel und Soda (1:2) verschmelzen; dabei braucht Weissblech ca. die Hälfte seines Gewichtes, Erze bis zur dreifachen Gewichtsmenge des Schwefel-Sodagemisches. Schwefelzinn, wie es in den Farbenfabriken bei der Reduktion von Nitrokörpern, beim Entzinnen der gebildeten Amidoverbindungen durch Schwefelwasserstoff fällt, soll durch Kochen mit wässerigen Lösungen von Natriumpolysulfiden in Sulfostannat übergeführt werden. Das Natriumsulfostannat wird dann mit Wasser ausgezogen und nach Zusatz von Ammoniumverbindungen der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Als Anoden dienen Bleiplatten, während als Kathoden verzinntes Kupferblech verwendet wird.

Smith, nach dessen Verfahren eine Berliner und eine englische Fabrik Weissblechabfälle[2]) zu gute machen, arbeitet wie folgt[3]): Die Weissblechabfälle mit 3 bis 9 % Zinn werden als Anoden in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure gehängt; als Kathoden dienen Kupferplatten. Die Bäder sind mit Kautschuk ausgekleidet.

Smith verwandte acht mit Gummiausfütterung versehene Bäder (150 cm × 70 cm × 100 cm), von denen je vier durch Teilung eines 3 m langen und 1 ½ m breiten Holzbottichs hergestellt waren.

Die als Anoden in die Bäder kommenden Blechschnitzel werden sorgfältig in Körbe gepackt, so dass sie nicht zu dicht aufeinander liegen, was der Bewegung des Elektrolyten hinderlich ist. Die Verbindung der Anoden mit dem Leitungsdrahte geschieht durch eine grosse Anzahl langer Streifen von verzinntem Eisen. Zur Bewegung des Elektrolyten werden die Anoden durch Verbindung mit Excenter auf einer Achse beständig auf und ab bewegt.

Die Kathodenplatten von 120 cm Länge, 95 cm Breite und 1,5 mm Dicke stehen auf beiden Seiten der Anode in einem Abstande von je 10 cm. Sie sind mit an der Decke befestigten Rollen versehen, um das Herausheben aus den Bädern zu erleichtern.

Der Elektrolyt ist mit 9 Vol. Wasser verdünnte Schwefelsäure von 60° Bé.

Solange die Flüssigkeit im Bade sauer ist, scheidet sich das Zinn als Schwamm ab, später wird es pulverig oder auch krystallinisch.

Der Gehalt des Elektrolyten an Eisensulfat war in den verschiedenen Bädern verschieden, während der Zinngehalt gleichmässig 1,5 g im Liter betrug.

Zur Zersetzung wurde ein Strom von 240 Amp. und 15 Volt verwendet und damit pro Stunde 2,13 kg Zinn (gegen 4,25 kg Theorie) gefällt.

Die Restlauge wird auf Eisenvitriol versotten.

Praktischer dürfte es sein, statt in saurer in alkalischer Lösung zu arbeiten; denn da Alkali wohl Zinn, aber nicht Eisen auflöst, so würde die Entzinnung der Weissblechabfälle leicht vor sich gehen, ohne dass das Bad durch Eisen verunreinigt wird. Es würde dann auch nichts im Wege stehen, die Zellenkathoden aus Eisen herzustellen. Dazu käme der Vorteil, dass man, wie leicht ersichtlich, mit erheblich niedrigeren Spannungen arbeiten könnte.

---

[1]) D.R.P. Nr. 73826 vom 14. Sept. 1893.
[2]) Fischers Jahrb. f. chem. Techn. 1885, p. 173.
[3]) Journ. Soc. Chem. Industr. 1885, p. 312.

Blei, Pb = 206,4.

Bereits im Jahre 1835 (s. hist. Teil) kam Becquerel auf den Gedanken Bleierze einer elektrolytischen Aufarbeitung zu unterziehen, die ihm auch so gelang, dass er dieselbe im grossen ausübte. Es kam ihm allerdings dabei weniger darauf an, das Blei als vielmehr das darin enthaltene Silber zu gewinnen [1], welches er elektrolytisch abschied, während er die restierenden Laugen, die aus Bleichlorid und -Sulfat in Kochsalzlösung bestanden, durch Kalk zersetzte.

Erst im Jahre 1876 wurde ein elektrolytisches Verfahren zur Raffination von Blei von der Electrometal Refining Company in New York angenommen, welches von Keith ersonnen war [2]; danach wurde

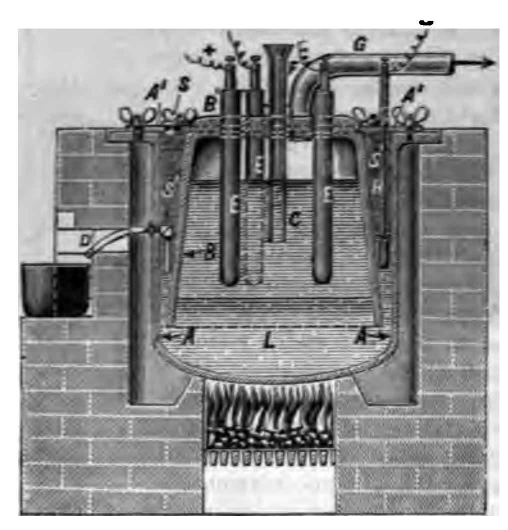


Fig. 267. Elektrolyseur Lyte.

das Werkblei bei möglichst niedriger Temperatur eingeschmolzen und in Platten gegossen; diese gelangten als Anoden, in Musselinsäcke eingehüllt, in die Bäder, welche aus Holz oder Kesselblech bestanden und als Elektrolyt eine Lösung von Bleiacetat oder Bleichlorid oder Bleisulfat in essigsaurem Natrium enthielten. Als Kathoden dienten dünne Metallbleche, auf welche sich das Blei krystallinisch absetzte und von Zeit zu Zeit abfiel; geeignete Vorsichtsmassregeln sorgten dafür, dass dadurch kein Schaden im Betriebe entstand. Das Blei der Anoden ging allmählich in Lösung, während Silber, Gold, Wismut etc. in die Musselinbeutel fielen.

Das Verfahren sollte in 48 Bädern mit je 50 Stück 16 kg schweren Platten in 24 Stunden 10 t Blei raffinieren und für 1 t Blei 67,2 kg Kohle verbrauchen.

---

[1] Cf. Becquerel, Traité de l'Electricité et de Magnétisme, 1855.
[2] Engineering and Mining Journ. 26, p. 26. — Revue industrielle 1883, p. 414.

Diese Raffination Keiths versprach mehr als sie halten konnte; sie bewährte sich nicht.

Borchers hat vorgeschlagen Kresolsulfonsäure, die ein gutes Lösungsmittel für Bleioxyd ist, bei der Elektrolyse von Bleilegierungen zu verwenden; dieselbe verhindert die Bildung von Bleisuperoxyd an der Anode in wirksamster Weise und liefert bei ihrer Oxydation wertvolle Nebenprodukte. Bei einer Stromdichte von 20 Amp. pro Quadratmeter beträgt aber trotz der energischen Depolarisationskraft des Elektrolyten die pro Bad aufzuwendende elektromotorische Kraft noch fast 0,5 Volt. Demnach würde zur Fällung von 1000 kg Blei in 24 Stunden eine Kraft von 9 bis 10 HP nötig sein, was einem Kohlenverbrauche von 400 bis 500 kg entspricht.

Lyte führt geschmolzenes Werkblei in einem Converter durch Einblasen von Luft in Bleioxyd über, welches mit Salzsäure in einer Steinzeug-Nassmühle bis zur fertigen Chloridbildung gemischt wird[1]. Gleichzeitig sich mitbildende Chloride anderer Metalle, wie Chlorsilber, werden mit starker Salzsäure oder mit konzentrierten Salzlaugen ausgezogen. Das gewaschene und getrocknete Chlorblei kommt dann zur Elektrolyse in den durch Fig. 267 dargestellten Apparat[2], dessen Kathode aus geschmolzenem Blei L besteht, welches durch Ofenfeuerung im Schmelzen erhalten wird und sich in einem Kessel A aus Gusseisen befindet. Letzterer ist verzinnt, wenn er zur Stromleitung dient; anderenfalls wird dies durch einen Stab H aus verzinntem Eisen bewerkstelligt.

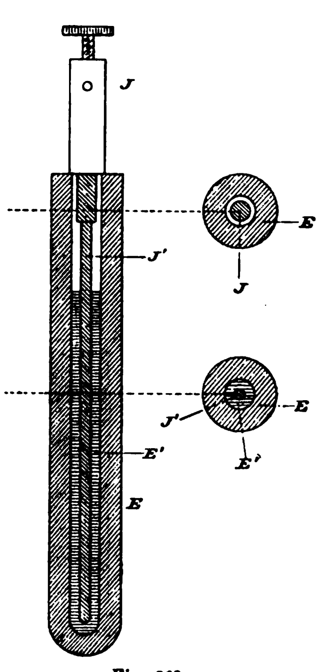


Fig. 268.
Anode zum Elektrolyseur Lyte.

Ueber dem Blei befindet sich unter einer Glocke B, die aus einem den Angriffen des Chlors widerstehenden Materiale (das vorgeschlagene Steinzeug oder Graphit ist sehr unglücklich gewählt, weil ersteres vom Bleichlorid angegriffen wird, letzteres den Strom leitet) hergestellt sein soll, das geschmolzene Chlorblei, in welches die Anoden E tauchen, während der Trichter F zur Beschickung mit Chlorblei dient. Das Rohr G leitet das Chlor ab; daneben befindet sich noch ein — in der Abbildung nicht sichtbares — Gaszuleitungsrohr, welches in den Anodenraum mündet; durch dasselbe soll, um während des Einschmelzens eine Oxydation von Bleichlorid durch den Luftsauerstoff zu verhüten, Stickstoff oder Chlor eingeleitet werden.

Das gebildete Blei fliesst durch D ab. Die Anoden E (Fig. 268) bestehen aus ausgebohrten Retortenkohlen, die mit geschmolzenem

[1] Engl. Pat. Nr. 7264 von 1893.
[2] Engl. Pat. Nr. 7594; D.R.P. Nr. 74530; U.S.A.P. Nr. 510276. Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 103. — Elektrochem. Z. 1, p. 69.

Blei E' gefüllt sind, in welches ein verzinnter Eisen- oder Kupferstab J' taucht, der mit einer Klemme J verbunden ist, welche so in die Kohle passt, dass noch ein genügender Raum bleibt, um bei der durch die Wärme erfolgenden Ausdehnung ein Brechen zu verhindern [1] [2]).

Die Anoden dürften freilich wohl nicht lange halten.

Ueber Bleigewinnung s. a. bei Wismut.

Von Bleiverbindungen hat man das Bleiweiss vielfach in das Bereich elektrolytischer Darstellung gezogen.

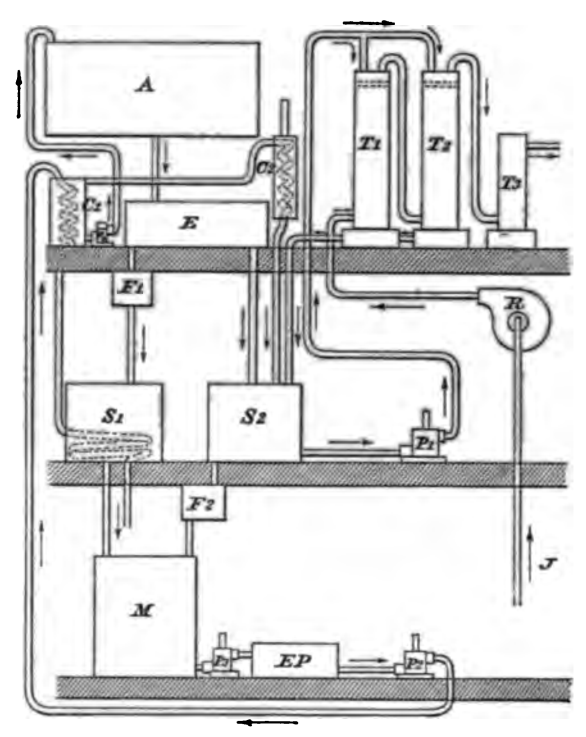


Fig. 269. Bleiweissgewinnung nach Ferranti-Noad.

Zu dem Zwecke steckt Bleeker Tibbits in New York [3]) Bleielektroden in ein elektrolytisches Bad, welches aus einer Lösung von Natriumnitrat und Ammoniumcarbonat oder von Ammoniumnitrat besteht. In dem Masse, wie sich Bleihydroxyd ausscheidet, wird durch ein Rohrsystem Kohlendioxyd eingeleitet.

In ganz ähnlicher Weise verfahren Bottome [4]) und Maneut [5]): während Ferranti und Noad ein Bad aus Ammonacetat und Essigsäure anwenden; sie empfehlen poröse Zellen mit den Kathoden aus Blei, die in den Bütten mit den Bleianoden stehen; das Bleiweiss wird durch Einleiten von Kohlendioxyd erzeugt.

---

[1]) Engl. Pat. Nr. 73364 von 1893.
[2]) Lyte, D.R.P. Nr. 75781; s. u. Chlor.
[3]) D.R.P. Nr. 54542 vom 12. Nov. 1889.
[4]) U.S.A.P. Nr. 442661.
[5]) Franz. Pat. Nr. 211073.

Nach neueren Mitteilungen verfahren dieselben auf folgende Weise: sie bereiten eine Lösung von Ammoncarbonat, indem eine Lösung von Ammoniak durch die Pumpe P_2 (Fig. 269 bis 274) zu den Türmen

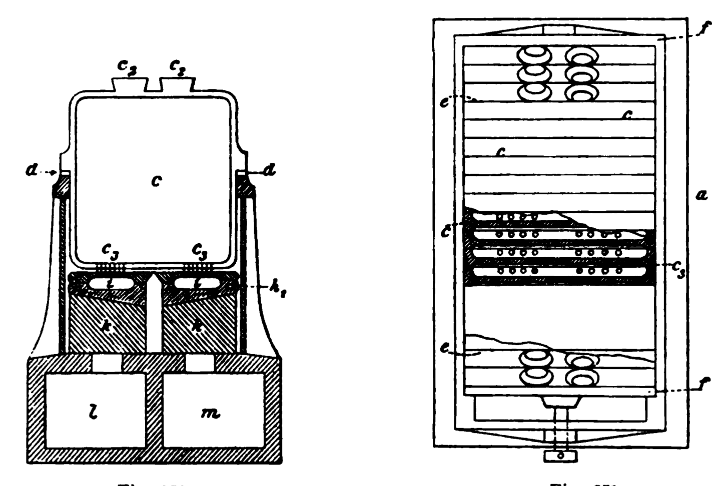


Fig. 270. Fig. 271.
Elektrolyseur Ferranti-Noad zur Bleiweissdarstellung.

T_1 und T_2 aufgepumpt wird, wo sie durch Koks herabrieselt, während Kohlendioxyd ihr entgegenströmt, welches aus J durch R angesaugt und emporgedrückt wird[1]). Es entsteht dadurch eine Lösung von Ammoncarbonat, welche zur Umwandlung des durch Elektrolyse ge-

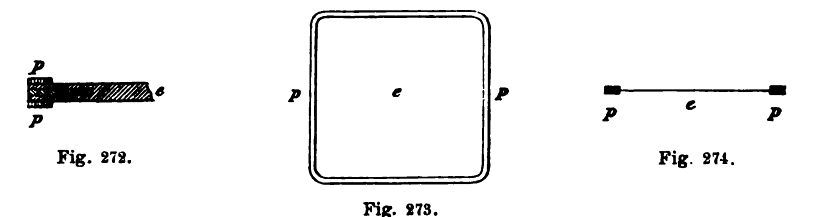


Fig. 272. Fig. 273. Fig. 274.
Diaphragma zum Elektrolyseur Ferranti-Noad.

wonnenen Bleiacetats in Bleiweiss dient. Das etwa aus den Türmen T_1 und T_2 entweichende Ammoniak wird in T_3 zurückgehalten und zwar durch über Koks herabrieselnde Schwefelsäure.

Die in den Elektrolyseuren E erhaltene Lösung von Bleiacetat wird durch F_1 filtriert und in S_1 durch ein Dampfrohr zum Sieden erhitzt, worauf es nach M gelangt, wo die Vermischung mit dem von S_2 kommenden Ammoncarbonat erfolgt. Es entsteht Bleiweiss, welches von der Flüssigkeit durch die Filterpresse E P getrennt wird. Das Filtrat wird durch P_2 in den Heizkessel C_1 gedrückt, um Ammoniak und kohlensaures Ammonium zu verflüchtigen, die sich in C_2 kondensieren, während das restierende Ammonacetat durch die Pumpe P_4 nach dem Reservoir A geschickt wird, welches den Elektrolyseur E versorgt.

[1]) Lum. électr. 1894, p. 327. — Elektrochem. Zeitschr. 1, p. 88.

Der Elektrolyseur a (Fig. 271) hat die Form einer Filterpresse und besteht aus Bleiplatten c, die auf hölzernen Längsleisten d ruhen und durch Diaphragmen e aus dickem Pergamente voneinander getrennt sind. Die Diaphragmen sind an den Rändern gespalten (Fig. 272), um ein Kautschukblättchen o einführen zu können und mit zwei Streifen p p aus wasserdichter Leinwand eingefasst (Fig. 273 und 274). Man erhält so vollkommen dichte Verbindungen, und das Kautschukblättchen o verhindert es, dass die Elektrolyse auch an den Rändern der Platte e erfolgt.

Die ganze Säule der Platten befindet sich in einem eisernen Rahmen und endigt an jedem Ende mit einem isolierenden Fache f. Jeder durch eine Platte und ein Diaphragma gebildete Elektrodenraum hat zwei Oeffnungen, eine Eintrittsöffnung c_2 und eine Ablassöffnung c_3, die für die abwechselnden Elektrodenräume liegen wie Fig. 271 zeigt. Die Ablassöffnungen sind während der Operation durch dicke Kautschukschläuche i i (Fig. 270), welche mit stark gepresstem Wasser gefüllt werden können, verschlossen. Diese Schläuche liegen in um h_1 h_1 beweglichen Scharnieren h h, die durch Untersätze k k in ihrer Lage gehalten werden bis zum Entleeren des Apparates. Dann zieht man sie weg, die Scharniere h h fallen herab, und die Flüssigkeiten ergiessen sich in die Kanäle l und m.

Erwähnt sei noch das Verfahren von Browne[1]), welcher Bleibarren in salpetersaures Natron legt; die Lauge fliesst aus der Zersetzungszelle mit dem gebildeten Bleihydrat in ein Gefäss ab, in welchem das Trocknen des Hydrates in kohlensäurehaltiger Luft vorgenommen wird.

Smith und Elmore[2]) endlich verwerten kupferhaltige Glätte dadurch, dass sie die Glätte in 5 % essigsaurem Ammonium lösen, das Kupfer elektrolytisch abscheiden und dann das Blei durch Kohlendioxyd binden. Die schwache Lauge wird zur Wiedergewinnung des Ammoniaks und der Essigsäure mit Kalkmilch destilliert[3]). —

Japanrot, ein Lack aus mit Eosin gefärbtem Bleioxyd, stellt man durch Elektrolyse einer 10%igen Lösung von Natriumacetat mit zwei Bleielektroden dar; in den Elektrolyten giebt man eine Lösung von Eosin; das entstehende Bleioxyd nimmt den Farbstoff auf; durch Veränderung der Konzentration der Eosinlösung kann man verschiedene Nüancen herstellen; auch kann man statt Eosin andere Farbstoffe z. B. Rhodamin zusetzen[4]).

Wismut, Bi = 207.

Borchers[5]) hat eine Methode ausgearbeitet, um Wismut von Blei zu trennen und beide zu gewinnen. In Hüttenwerken, welche wismuthaltige Bleierze und Hüttenprodukte verarbeiten, oder wismuthaltige Gold- und Silbererze durch Verbleiung zu gute machen, wird gegen Ende der Treibarbeit eine mehr oder weniger wismuthaltige Glätte

[1]) U.S.A.P. Nr. 496 109.
[2]) D.R.P. Nr. 71 144.
[3]) Nach Smith, Engl. Pat. Nr. 790 von 1892.
[4]) L'Electricien 1895, p. 192.
[5]) Zeitschr. f. Elektrot. u. Elektroch. 1, p. 13.

gewonnen. Diese bildet das Rohmaterial für Borchers' „elektrolytischen Treibprozess".

Die nachstehenden Abbildungen geben die für das Verfahren notwendigen Apparate an (Fig. 275 bis 277). Fig. 276 ist eine von oben gesehene Ansicht des leeren, unbedeckten Apparates; Fig. 275 zeigt einen Vertikalquerschnitt und Fig. 277 einen halben Vertikallängsschnitt und eine Ansicht der rechten Apparathälfte von aussen.

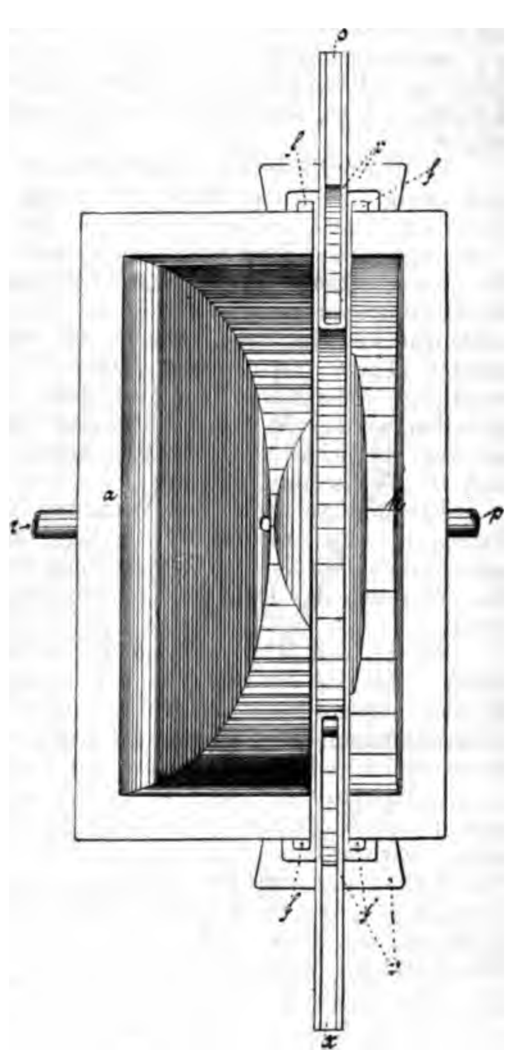


Fig. 275. Borchers' Apparat zur Gewinnung von Wismut und Blei: Vertikalquerschnitt.

Das Schmelzgefäss besteht aus drei Gusseisenteilen: a und k sind horizontal liegende Halbcylinder; a ist links, k ist rechts durch je eine geneigte Stirnwand geschlossen. Der dritte Teil, ein halber, hohler Eisenring v ist an seiner äusseren Peripherie mit Ansätzen versehen, welche dem Querschnitte des Ringes die Gestalt eines umgekehrten T geben. Es werden dadurch zwei halbkreisförmige Nuten gebildet, in welche zunächst Isoliermaterial eingelegt wird. Dann dienen sie auch zur Aufnahme der Flanschen f f beider Halbcylinder und damit zum Zusammenfügen des Ganzen. a, v und k bilden dann ein Schmelzgefäss, in welchem die drei Apparatteile gegen Elektricitätsleitung voneinander isoliert sind. Dem Hohlringe v wird durch das Rohr e Wasser zugeführt. Letzteres kann bei x wieder abfliessen oder, wenn der Durchfluss unbemerkt verhindert sein sollte, bei s überlaufen. Die Rohre r und p sollen den Stand der geschmolzenen Massen im Zersetzungsgefässe regeln, dienen aber auch als Abflussrohre für die Metalle. Ein Heizkanal h, welchen russfreie Verbrennungsgase durchziehen, umgiebt das Schmelzgefäss.

Man arbeitet nun folgendermassen: Vor dem Anheizen lässt man durch den Kühlring v Wasser hindurchfliessen und sorgt dafür, dass während des ganzen Betriebes die Wasserkühlung unterhalten wird.

Nach dem Anheizen giesst man in die Rohre r und p zunächst so viel Blei ein, dass dasselbe bis in die beiden Kesselabteilungen tritt. Nun schmilzt man in dem Kessel ein Gemisch von Alkalichloriden im Verhältnisse ihrer Molekulargewichte ein ($NaCl + KCl$), kann auch, um noch leichter flüssige Schmelzen zu erhalten, Erdalkalichloride beimischen.

Führt man das Einschmelzen in dem Zersetzungsgefässe selbst aus, so muss das Salzgemisch in kleinen Portionen in dem Masse wie es schmilzt, nachgefüllt werden. Grosse Salzmassen, die auf einmal in den Apparat gebracht werden, sind oft sehr hartnäckig beim Ein-

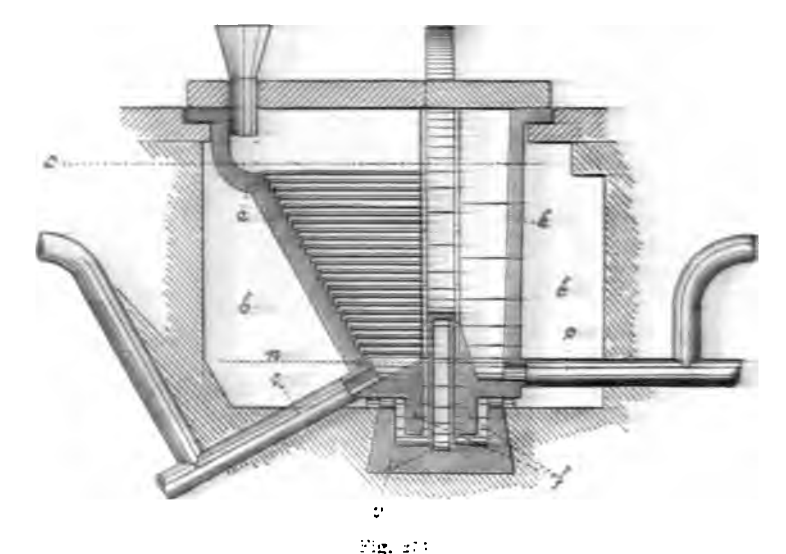


Fig. [illegible]
Borchers' Apparat zur Gewinnung von Wismut und Blei: Unbedeckt, von oben gesehen

schmelzen. Am ratsamsten ist es, das Salzgemisch in einem besonderen Kessel zu schmelzen und in das genügend angewärmte Zersetzungsgefäss einlaufen zu lassen.

Während des Einschmelzens muss man darauf achten, dass keine Schmelze in die Rohre eintritt, weshalb man von Zeit zu Zeit ein wenig Blei nachfüllt, aber nur so viel, dass das Metall eben am Boden sichtbar bleibt. Gegen Ende des Einschmelzens hat man der Schmelze die nötige Basicität zu verleihen; ist der Elektrolyt nicht stark basisch, so wird das Eisen, besonders im Anodenraume, stark angegriffen, so dass der Apparat gar bald zerfressen ist. Als basischen Zuschlag benutzt man Glätte, welche sich übrigens besser in der Schmelze löst, [illegible] innig mit Bleichlorid gemischt oder durch Behandlung mit Salzsäure in Bleioxychlorid übergeführt ist. Diese Bleiverbindungen [illegible] aber erst zugesetzt werden, wenn der Schmelztopf annähernd voll ist, denn auf blanken Eisenteilen scheidet sich daraus leicht Blei aus, das, wenn es vorzeitig in das Isoliermaterial dringt, Kurzschluss veranlassen kann.

[illegible] nachteilig nun anfangs ein zu geringer Zusatz von Bleiverbindungen werden kann, so nützlich ist derselbe für den ganzen Gang

der Elektrolyse, nachdem sich die Eisenteile in der Nähe des Kühlringes mit nicht reduzierbaren und nicht leitenden Salzkrusten überzogen haben. Das verdampfende Chlorkalium ersetzt man daher am besten durch Bleioxychlorid.

Ein Undichtwerden des Apparates infolge Herausdrückens von Isoliermasse (kohlefreier Thon, Sand, Mergel etc.) ist nicht zu befürchten, da Schmelze, welche wirklich in die Isoliermasse eindringen sollte, hier erstarrt und dann selbst die Fugen vollkommen dicht verkittet.

An den Zuschlag der Bleiverbindungen schliesst man sofort die Beschickung des Apparates mit Rohblei durch den Trichter und beginnt

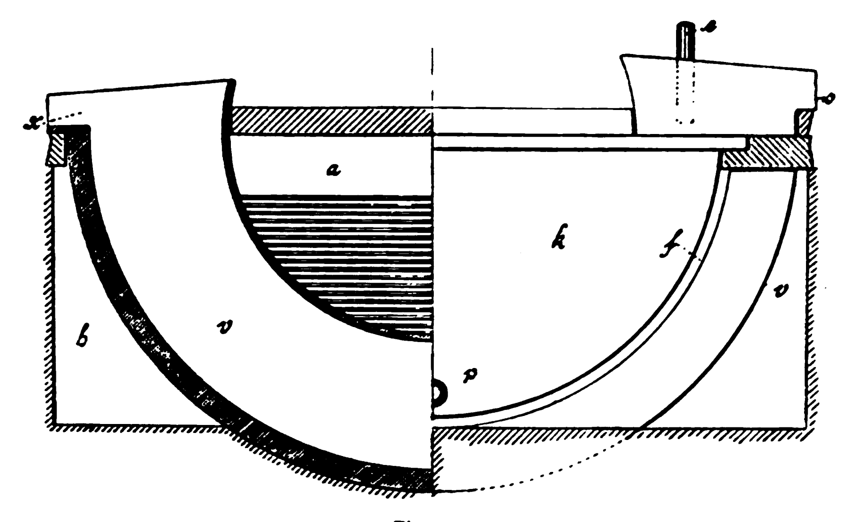


Fig. 277.
Borchers' Apparat zur Gewinnung von Wismut und Blei: Halber Vertikallängsschnitt und Ansicht der rechten Apparathälfte von aussen.

mit der Stromzuleitung. Das Blei, welches über die in den Wandungen des Anodenraumes a ausgesparten Terrassen herabrieselt, wird auf diesem Wege zum grössten Teile gelöst. In dem Kathodenraume k wird durch den Strom eine entsprechende Menge Blei niedergeschlagen. Bei Stromdichten nicht über 1000 Amp. per Quadratmeter wird kaum eine Spur Wismut oder Silber gelöst.

Es ist ratsam, das zu raffinierende Metall nicht zu langsam den Apparat passieren zu lassen, damit die Oberfläche häufig wechselt. Es soll also entweder den Apparat bis zur vollständigen Anreicherung mehrere Mal passieren oder durch mehrere, hintereinander geschaltete Apparate hindurchgeschickt werden.

Bei Innehaltung der genannten Stromdichte gelingt es, ohne jeden Metallverlust neben einem sehr reinen Blei ein Rohwismut von 90 bis 95% Wismut zu erhalten.

Das Blei fliesst aus dem Rohre p ab. Die oberen Ausflussöffnungen der Rohre p und r müssen so gestellt sein, dass die Höhe der Salzschmelze etwa in der Linie o, die Höhe des geschmolzenen Bleis etwa in der Linie n liegt.

Bei der Stromdichte 1000 Amp. pro Quadratmeter beträgt die erforderliche Spannung 0,5 Volt, so dass pro Pferdekraft und Stunde annähernd 4,5 kg Blei abgeschieden werden können.

Es sei noch erwähnt, dass mit demselben Apparate und nach demselben Prinzipe auch eine Anreicherung von Silber in armen Werkbleien erzielt werden, und dass man damit ebenso eine Scheidung anderer leicht schmelzbarer Hütten- und Abfallprodukte vornehmen kann.

Chrom, Cr = 52,4.

Moissan ist es gelungen, wiederum in einem elektrischen Schmelzofen, mittelst des Lichtbogens reines, kohlenstofffreies Chrom durch Reduktion von Chromoxyd darzustellen [1]. Der Ofen war ganz aus gebranntem Kalk hergestellt und hatte eine Sohle, die mit einem Gestübbe von Kalk-Chromoxyd ausgestampft war; auf diese kam das ebenfalls auf elektrischem Wege erhaltene, mit Kohlenstoff verunreinigte Rohchrom, welches dann im Voltabogen eingeschmolzen wurde. So erhielt Moissan ein vollkommen von Kohlenstoff freies Metall; dasselbe war glänzend, teilbar, politurfähig und hatte bei 20° das spezifische Gewicht 6,92. Es schmilzt im Knallgasgebläse nicht, wohl aber im elektrischen Ofen; es ritzt kaum mehr Glas, ist unmagnetisch, luftbeständig; verbrennt in der Lötrohrflamme unter Funkensprühen, in Schwefeldampf bei 700° zu Chromsulfid; es reagiert bei Rotglut mit Salzsäure, in der Hitze mit anderen Säuren; bei 1200° mit Schwefelwasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; von schmelzendem Kali wird es nur wenig angegriffen.

Reines Chrom wird nach Krupp [2] auch erhalten durch Elektrolyse von Chrom-Alkalichlorid unter Benutzung von technischem Chrom als Anode (cf. Mangan).

In derselben Weise wird auch reines Ferrochrom aus unreinem gewonnen.

Im Jahre 1893 legten Placet und Bonnet der Pariser Akademie [3] ein Stück elektrolytisch gewonnenes Chrom von 1 kg Gewicht vor und fügten ebenso hergestellte Chromlegierungen verschiedener Art bei. Sie haben sich daraufhin ein Verfahren patentieren lassen [4], nach dem sie angeblich gearbeitet haben; die Patentschrift ist indessen so abgefasst, dass auf dem darin angegebenen Wege Chrom unmöglich fabriziert werden kann. Da das Verfahren und seine Erfolge indessen einiges Aufsehen gemacht haben, so sei es nach der Veröffentlichung der beiden Erfinder auch hier kurz skizziert.

Sie stellen durch Erwärmen eines Gemisches von 100 g Chromalaun und 10 bis 15 g Kaliumbisulfat mit 100 g Wasser den Elektrolyten her, welchen sie mittelst des Stromes zersetzen, wobei sich auf der Kathode Chrom niederschlägt; durch Zusätze von Chromalaun oder von einer konzentrierten Lösung von Chromalaun und Kaliumbisulfat erhalten sie stets die gleiche Konzentration des Elektrolyten, dessen Flüssigkeitsniveau im Zersetzungsgefässe durch ein Ueberlaufrohr auf bestimmter Höhe erhalten wird.

---

[1] Compt. rend. **119**, p. 185.
[2] D.R.P. Nr. 81225.
[3] Compt. rend. **111**, p. 945.
[4] Engl. Pat. Nr. 6751 u. Amer. Pat. Nr. 526114.

Wird nur Chromalaun zu dem Bade gesetzt, so ist zu einer gegebenen Zeit alles Wasser mit den darin gelösten Salzen aus dem Ueberlaufrohre ausgeflossen; dann wird das restierende Salz zum Schmelzen erhitzt und der Schmelze von Zeit zu Zeit etwas Kaliumchlorat und Borsäure, Benzoësäure oder analoge Salze zugesetzt.

An Stelle von Kaliumbisulfat können als Flussmittel Sulfate oder Bisulfate von Natrium oder Ammonium, die Phosphate, Borate, Chlorate, Silicate, Chloride, Fluoride etc. der Alkalien oder alkalischen Erden oder Mischungen dieser Salze Verwendung finden; an Stelle des Chromalauns sind andere, leicht schmelzbare Chromsalze ebenso gut geeignet.

Die Elektroden werden durch Pressen von mit Chromoxyd, Chromsalzen, Reduktions- und Flussmitteln gemischter Kohle hergestellt.

Um Legierungen darzustellen, verwenden sie Elektroden aus Metallen wie Kupfer, Aluminium, Zink, Nickel, Silber u. a. oder Oxyde derselben.

Schliesslich empfehlen Placet und Bonnet, während der Elektrolyse durch hohle Elektroden indifferente oder reduzierend wirkende Gase oder Metallstaub wie Zink, Aluminium in die Schmelze einzublasen.

Auch zur Herstellung von Chromaten ist der elektrische Strom empfohlen worden und zwar von Häussermann [1]).

Bei der Verarbeitung von Chromeisenstein, auf die hier nicht eingegangen werden kann, kommt man in einer Periode zu Natriumchromit, welches dann weiter auf Bichromat verarbeitet wird. Diese Reaktion soll elektrolytisch ausgeführt werden. Bei seinen Versuchen verfuhr Häussermann so: Eine Lösung von Chromhydrat in überschüssiger, konzentrierter Natronlauge wurde in eine den Anodenraum bildende poröse Thonzelle eingegeben und diese in ein mit Wasser gefülltes, den Kathodenraum darstellendes Glasgefäss eingesetzt. Als Anode diente ein Platin-, als Kathode ein Eisenblech von 7×12 qcm wirksamer Oberfläche. Die anfängliche Spannung am Bade von 12 Volt ging schon nach kurzer Zeit zurück und blieb auf 5 Volt stehen; die Stromstärke wurde während der zweistündigen Versuchsdauer auf 2 Amp. gehalten. An der Anode fand nur schwache Gasentwickelung statt, die Flüssigkeit um dieselbe wurde gelb; der Strom wurde unterbrochen, ehe alles Chromit oxydiert war. Der durch die Elektrolyse bewirkte chemische Prozess wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\underbrace{Na^2Cr^2O^4 + 5\,NaOH}$$

$$= \underbrace{3\,Na + 3\,H}_{\text{Kathode}} \longleftarrow\!\!\!\longrightarrow \underbrace{2\,Na^2CrO^4 + H^2O.}_{\text{Anode}}$$

Durch ein Stundenampère waren 0,563 g der ursprünglichen Natriumverbindung in die sauerstoffreichere Stufe übergeführt worden; da ein Stundenampère theoretisch 0,298 g Sauerstoff liefert, welche zur Oxydation von 1,336 g $Na^2Cr^2O^4$ ausreichen:

$$Na^2Cr^2O^4 + 2\,NaOH + O^3 = 2\,Na^2CrO^4 + H^2O,$$

so berechnet sich der Nutzeffekt zu $100 \,.\, 0{,}563 \,.\, 1{,}336 = 42\,\%$.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, p. 363.

Um das neutrale Salz elektrolytisch zu zerlegen, wurde unter Beibehaltung der Versuchsanordnung der Anodenraum mit einer Lösung von 58 g Na^2CrO^4 in 0,5 l Wasser beschickt, während in den Kathodenraum reines Wasser eingegeben wurde. Unmittelbar nach dem Schliessen des Stromkreises war der Widerstand des Bades sehr gross, verringerte sich aber schon nach 1/4 Stunde; nach 30 Minuten betrug die Badspannung nur noch 8 Volt und ging dann auf 6 Volt zurück, um da zu verharren. Die Stromstärke schwankte zwischen 2 bis 3,5 Amp.; die Versuchsdauer betrug 8 1/2 Stunden. An der Anode war Sauerstoffentwickelung und Ozongeruch, an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwickelung bemerkbar.

Die Analyse der Kathodenflüssigkeit ergab 14,0 g NaOH und 0,4 g neutrales Chromat. Die Anodenflüssigkeit lieferte nach der Konzentration eine Krystallisation von über 40 g $Na^2Cr^2O^7 + 2H^2O$ (gegen 14,8 g NaOH und 50 g $Na^2Cr^2O^7 + 2H^2O$ der Theorie).

Den chemischen Vorgang zeigt das Schema

$$\overbrace{2Na^2CrO^4}$$
$$\underbrace{2Na}_{\text{Kathode}} \longleftarrow\!\!\!\!\longrightarrow \underbrace{Na^2Cr^2O^7 + O.}_{\text{Anode}}$$

Die durch die Diffusion in den Anodenraum gelangende Chromatmenge ist nicht störend, wenn die Natronlauge wieder in den Kreislauf der Fabrikation zurückkehrt. Ueberschüssiges Natronhydrat, wie es immer in der beim fabrikmässigen Betriebe erhaltenen Chromatlauge vorhanden ist, wirkt nicht störend auf den Verlauf des Prozesses, so dass die durch Auslaugen der gerösteten Masse von Chromeisenstein, Kalk und Soda gewonnene Flüssigkeit, eventuell nach der Konzentration elektrolysiert werden kann.

Molybdän, Mo = 95,8,

ist kohlenstoffhaltig im elektrischen Ofen vor einigen Jahren von Borchers [1]) dargestellt worden. Später ist es Moissan geglückt, dasselbe auch in reinerer Form zu erhalten. Er benutzte seinen bekannten elektrischen Schmelzofen, in dem er ein Gemisch von Molybdänsäure und Kohle der Temperatur eines Flammenbogens aussetzte, welche durch einen Strom von 350 Amp. und 70 Volt erzeugt wurde. In ca. 10 Minuten erhielt er dabei einen Regulus von kohlenstoffhaltigem Molybdän, welches durch Umschmelzen mit Molybdänsäure gereinigt wurde.

So erhielt er Molybdän, welches indessen noch 9,77 bis 9,9% C enthielt; dasselbe zeigte einen glänzenden Bruch, hatte das spez. Gew. 8,6 und hielt sich in feuchter Luft vollkommen unverändert. Es ritzte Glas und Stahl [2]).

---

1) Borchers, Elektrometallurgie. Braunschweig 1891.
2) Moissan, Compt. rend. 116, p. 1225. — Bull. soc. chimique de Paris 11, p. 857.

Neuerdings ist es Moissan nun gelungen, auch reines, von Kohlenstoff völlig freies Molybdän darzustellen [1]). Zu dem Ende setzte er ein inniges Gemisch von 300 g reinem, nach der Methode von Buchholz durch Erhitzen von Ammonmolybdat bereitetes Molybdändioxyd und 30 g gepulverter Zuckerkohle im Kohletiegel einem Strome von 800 Amp. und 60 Volt aus; die Erhitzung darf nur 6 Minuten lang dauern; es schmilzt das Metall dann nur zum Teil, und zwischen der Schmelze und der Tiegelwandung bleibt eine feste Schicht, welche das Metall vor der Berührung mit der Kohle des Tiegels schützt. Man erhält das Molybdän so völlig frei von Kohlenstoff.

Das so gewonnene reine Molybdän hat das spez. Gew. 9,01; es lässt sich wie Eisen hämmern, leicht feilen und polieren und in der Wärme schmieden. Es ritzt weder Glas noch Quarz. Es ist beständig gegen Luft und Wasser, auch wenn dasselbe Kohlendioxyd enthält. Wird es an der Luft erhitzt, so läuft es wie Stahl an und beginnt bei 600° sich zu sich verflüchtigender Molybdänsäure zu oxydieren. Erhitzen im Sauerstoffstrome bewirkt bei 600° Entzündung und Verbrennung zu Molybdänsäure, wobei die einmal eingeleitete Reaktion sich ohne weitere Wärmezufuhr vollendet. Vor dem Knallgasgebläse verbrennt es, ohne zu schmelzen, zu einem weissen Rauche von Molybdänsäure und einem blauen, schmelzbaren Oxyde. Schmelzendes Kaliumnitrat und Kaliumchlorat bewirken eine sehr heftige, mit Feuererscheinung verbundene Reaktion.

Mit den Halogenen verbindet sich das Molybdän und zwar am leichtesten mit Fluor, welches auf das gepulverte Metall schon bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, während Chlor erst bei Dunkelrotglut und Brom bei Kirschrotglut reagiert, wogegen Jod noch nicht bei der Temperatur des schmelzenden Glases einwirkt. Keinerlei Einwirkung zeigt Flusssäure, während ein Gemisch von dieser und Salpetersäure das Metall leicht auflöst.

Phosphor reagiert noch nicht bei der Temperatur des schmelzenden Glases auf Molybdän; Phosphorpentachlorid aber liefert schon bei gelindem Erwärmen mit dem Metalle ein flüchtiges, rötliches Chlorid, welches sich an der Luft oder in Berührung mit Feuchtigkeit intensiv blau färbt (charakteristisch für Molybdän!).

Vom Schwefel wird das Metall bei 440° noch nicht angegriffen, von Schwefelwasserstoff bei 1200° in einen graublauen, dem Molybdänit ähnlichen Körper verwandelt. Stickstoff reagiert noch nicht bei 1200°; mit Bor und Silicium lassen sich im elektrischen Ofen krystallisierende Verbindungen erzeugen.

Das reine Molybdän löst in geschmolzenem Zustande begierig Kohlenstoff auf; es entsteht daher, wenn das obige Gemisch länger als 6 Minuten im elektrischen Ofen erhitzt wird, so dass sämtliches Metall schmilzt, nicht Molybdän, sondern

Moybdäncarbid, Mo^2C, welches man am geeignetsten durch Erhitzen eines Gemenges von 5 Teilen Molybdänsäure und 1 Teil Zuckerkohle mittelst eines Stromes von 800 Amp. und 50 Volt darstellt. Das Carbid erhält man dann als geschmolzene Masse von krystallinischem, glänzend weissem Bruche und dem spez. Gew. 8,9. Die Masse ist leicht

[1]) Compt. rend. 1895, 1, p. 1320.

zu zerkleinern und lässt sich in kleine, längliche, gut ausgebildete Prismen spalten. Das Carbid schmilzt leichter als das Metall und nimmt alsdann noch beträchtliche Mengen Kohlenstoff auf, die aber beim Erkalten der Schmelze als Graphit sich wieder ausscheiden.

Wenn man ein Stück reines Molybdän in Kohlepulver eingebettet längere Zeit auf 1500° erhitzt, so nimmt es schon eine kleine Menge Kohlenstoff auf und erlangt dadurch eine Härte, dass es Glas ritzt. Erhitzt man es nun auf 300° und taucht es dann plötzlich in kaltes Wasser, so wird es so hart, dass es Bergkrystall ritzt. Umgekehrt verliert kohlenstoffhaltiges Molybdän beim Erhitzen in Berührung mit überschüssigem Molybdändioxyd schon unterhalb seines Schmelzpunktes den Kohlenstoff und wird rein.

Wolfram, W = 183,6.

Um Wolfram aus Erzen, wie Scheelit, Wolframit u. a. zu gewinnen, zieht Krieg[1]) den elektrischen Lichtbogen zu Hilfe. Zu dem Ende formt er aus den gemahlenen Erzen und Retortenkoks Elektroden und setzt diese der Wirkung des Lichtbogens aus. Während der Strom thätig ist, wird gegen die Elektroden Chlor geleitet; dadurch werden nun alle in den Elektroden enthaltenen Metall- und Kieselverbindungen durch die Kohle reduziert und gleichzeitig in Chlorverbindungen übergeführt, welche sich in Form eines feinen Staubes in der Retorte, in welcher der Prozess vorgenommen wird, niederschlagen.

Die sublimierten Chloride werden mit konzentrierter Salzsäure gekocht, worauf die Lösung abgegossen wird; nach dem Auswaschen bleibt Wolframsäure zurück. Nach dem Trocknen soll dieselbe, mit Kokspulver gemischt, zu Lichtbogenelektroden geformt, und diese in luftdicht geschlossener Retorte der Einwirkung eines starken elektrischen Stromes ausgesetzt werden; dabei scheidet sich das Wolfram in halbflüssigem Zustande ab und sammelt sich auf dem vor Einleitung des Prozesses mit Kohlepulver zu bedeckenden Boden der Retorte in Form von Körnchen an.

Inwieweit das so gewonnene Wolfram rein ist, ist nicht bekannt. Poleck und Grützner[2]) haben aus der „Biermannschen Metallindustrie in Hannover" stammendes Wolfram analysiert, welches elektrolytisch nach einem nicht näher angegebenen, aber für die Technik zu kostspieligen Verfahren hergestellt war. Dasselbe besass silbergraue Farbe, grossen Glanz, bedeutende Härte und ein hohes spezifisches Gewicht. In die Grundmasse eingebettet waren Krystalle, welche dem hexagonalen Systeme angehörten, den Topas mit grosser Leichtigkeit ritzten und ungefähr dieselbe Härte besassen wie der Korund.

Diese Krystalle stellten eine Eisenwolframlegierung der Zusammensetzung $FeWo^2$ dar, die nur Spuren von Kohlenstoff enthielt.

Die Grundmasse dagegen, die ein spezifisches Gewicht von ca. 13 zeigte, war eine Legierung von Wolframeisenkohlenstoff der Zusammensetzung $Wo^3Fe^2C^3$; dieselbe zeigte krystallinische Beschaffenheit und annähernd dieselbe Härte wie die Eisenwolframlegierung.

---

[1]) D.R.P. Nr. 66177.

[2]) Poleck u. Grützner, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 35.

Uran, U = 239.

Das Uran lässt sich aus einem innigen Gemenge von Uranoxyden und Kohle durch die Hitze des Voltabogens gewinnen — eine Reaktion, welche von Borchers [1]) und Moissan [2]) zur Darstellung des Metalles verwendet worden ist. — Das Uran ist von stahlgrauer oder silberweisser Farbe und hat das spez. Gew. 18,7.

Mangan, Mn = 54,8.

Die elektrolytische Gewinnung von Mangan gelingt, wie Bunsen (s. den histor. Teil d. Handb.) schon 1854 gezeigt hat, durch Zersetzung konzentrierter, siedender Manganchlorürlösungen mit einer Stromdichte von 6,7 Amp. pro Quadratcentimeter. Für die Darstellung grösserer Mengen des Metalls ist diese Methode indessen nicht geeignet, denn sie liefert einmal kein ganz oxydfreies Produkt und erfordert zweitens eine hohe Stromdichte, wodurch der Widerstand des Bades so gross wird, dass der Stromverbrauch in keinem Verhältnis zu seiner Leistung steht.

Ein Verfahren, um reines Mangan mit Hilfe des elektrischen Stromes darzustellen, ist erst neuerdings von Fr. Krupp [3]) ausgearbeitet worden.

Leitet man durch geschmolzenes Chlornatrium einen elektrischen Strom von entsprechender Stärke, so wird an der einen Elektrode Natrium, an der anderen Chlor abgeschieden. Verwendet man nun ein Metall oder eine Metalllegierung, z. B. Manganeisen, als positive Elektrode, so wird das Chlor die Metalle in Chlorverbindungen überführen, und diese werden von der Schmelze aufgenommen werden. Bei diesem Prozesse wird jedoch das gebildete Metallchlorid sofort nach seiner Entstehung wieder zerstört, indem das am anderen Pole auftretende Natrium entweder zu Natriumoxyd verbrennt, die Schmelze alkalisch macht und so das Chlorid des betreffenden Metalls zerlegt und letzteres als Oxyd ausfällt; oder indem das Natrium unter Rückbildung von Chlornatrium das schon gelöste Metall in fein verteiltem Zustande abscheidet.

Zur Unterdrückung dieser Reaktionen muss man das Alkalimetall unschädlich machen. Dies wird erreicht, und die Chloridbildung findet ganz ungestört statt, wenn man auf irgend eine Weise verhindert, dass das durch Auflösung des am positiven Pole befindlichen Metalls entstandene Chlorid zu dem am negativen Pole entstandenen Natrium bezw. Natriumoxyd übergeht.

Umgiebt man z. B. die Kathode mit einer Thonzelle oder schaltet man zwischen beiden Polen ein Diaphragma ein, welches von dem Elektrolyten nicht angegriffen wird, oder vollzieht man die Elektrolyse in einem U-förmigen Rohre aus entsprechendem, feuerfesten Materiale, oder sorgt man durch entsprechende Erhitzung für fortwährende Verdampfung des Natriums an der Kathode, so wird sich das entstandene

---

[1]) Borchers, Elektrometallurgie. Braunschweig 1891.
[2]) Moissan, Compt. rend. 1893.
[3]) D.R.P. Nr. 81225; Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, p. 316.

Chlorid um die Anode herum ansammeln, während sich das ausgeschiedene Natrium oder das aus diesem durch Verbrennung an der Luft entstandene Oxyd entweder am negativen Pole anhäuft oder entfernt wird. Auch kann man das sich ausscheidende Natrium dadurch fortschaffen, dass man dasselbe während der Elektrolyse oder später durch einen Chlorstrom in Chlornatrium zurückverwandelt.

Sobald sich eine genügende Menge Metallchlorid gebildet hat und das am negativen Pole abgeschiedene Natrium oder Natriumoxyd nicht schon entfernt ist, beseitigt man dasselbe in passender Weise durch Herausnehmen der Thonzelle, Entleerung der den negativen Pol umgebenden Gefässabteilung, Einleiten von Chlor u. dergl. Durch weitere Einwirkung des Stromes werden nun die reinen Metalle oder Metalllegierungen, deren Herstellung bezweckt wird, an der Kathode abgeschieden, während gleichzeitig fortwährend aus dem am positiven Pole befindlichen Metalle neue Chloridmengen gebildet werden und so die Zusammensetzung des Bades konstant erhalten bleibt.

An der negativen Elektrode erhält man so das Metall oder die Legierung in reiner Form aus dem unreinen, kohlenstoffhaltigen Rohmetalle, welches als Anode zur Verwendung kommt.

So kann man leicht reines Mangan aus Rohmetall herstellen; ebenso wird aus dem technischen Ferromangan auf demselben Wege eine reine Legierung erhalten.

Hat man von vornherein eine zur Bildung des Bades genügende Menge von Chloriden oder von den entsprechenden Haloidverbindungen der zur Elektrolyse kommenden Hüttenprodukte zur Verfügung, so kann man sich das für den Prozess nötige Bad gleich in der gewünschten Konzentration zusammenschmelzen und dann ohne weiteres zur Metallabscheidung übergehen. Auch kann man bei einigen leicht schmelzbaren und schwer flüchtigen Metallchloriden den Zusatz der Alkalihaloide vollständig fortlassen und diese allein als Elektrolyten verwenden.

An Stelle des Chlornatriums können auch alle sonstigen, in der Rotglut schmelzenden Haloidverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden als Elektrolyten Verwendung finden; die Reaktionen verlaufen dann ganz analog und entsprechend den veränderten chemischen Zusammensetzungen.

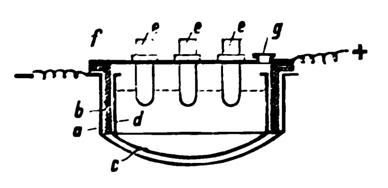


Fig. 278.
Voltmers Mangangewinnung.

Voltmer[1]) giebt folgendes Verfahren an: In einem metallenen Schmelzkessel a (Fig. 278) von zweckmässig cylindrischer Gestalt und mit schalenförmigem unteren Teile befindet sich geschmolzenes, entwässertes Halogenmetall, Chlor- oder Fluormangan, wobei die unter Rotglut liegende Schmelztemperatur entweder durch eine geeignete Heizung oder aber durch die Wirkung des elektrischen Stromes selbst erhalten wird. Der Schmelzkessel ist in seinem oberen, cylindrischen Teile mit einer schützenden Auskleidung b aus Chamotte, Porzellan oder einem

[1]) Voltmer, Hannover-Hainholz, D.R.P. Nr. 74959 vom 12. Juli 1892; Zeitschrift f. Elektrot. u. Elektroch. 1. p. 172.

anderen isolierenden Materiale ausgestattet, während in dem unteren, schalenförmigen Teile ein passender metallener Einsatz c eingeordnet ist, der sich mit zweckmässig von isolierenden Hüllen umgebenen Stangen dd bequem aus dem Apparate herausheben lässt und unter welchem sich zur besseren elektrischen Verbindung ein Leitungsmaterial, etwa geschmolzenes Zinn, Blei oder dergl. befinden kann. Das eiserne Schmelzgefäss a und damit auch Einsatz c stehen mit dem negativen Pole der Elektricitätsquelle in Verbindung, während die in die Schmelze eintauchende Elektrode e mit dem positiven Pole verbunden ist.

Man kann auch mehrere positive Elektroden anwenden, welche durch einen das Schmelzgefäss bedeckenden Deckel f in leitender Verbindung mit letzterem hindurchgeführt sein können.

Bei Anwendung nur einer Elektrode e kann selbstverständlich eine analoge Anordnung Platz greifen. Der Deckel f besitzt zweckmässig eine verschliessbare Beschickungsöffnung g.

In diesem Apparate lässt man unter vorteilhaft regelmässigem, der Abscheidung von Mangan entsprechendem Zusatz von Manganoxyden den elektrischen Strom auf die Schmelze wirken. Anstatt die Manganoxyde der Schmelze unter guter Durchmischung einfach zuzusetzen und positive Kohlenelektroden anzuwenden, kann man auch die Anoden aus einem Manganoxyde, gemengt mit Kohle, formen, deren Menge mindestens zur Bindung des Manganoxydsauerstoffes genügend ist.

Das Mangan sammelt sich als krystallinisches Pulver in dem Einsatze c an und kann durch Herausheben des letzteren von Zeit zu Zeit aus dem Apparate entfernt werden, worauf es durch Auspressen in heissem Zustande oder durch Auswaschen von beigemengter Schmelze befreit wird.

Will man das Mangan direkt in Form einer Legierung gewinnen, so wird der Einsatz c zweckmässig das betreffende Metall in geschmolzenem Zustande erhalten; unter Umständen würde man statt der metallenen auch Schmelzgefässe aus feuerfestem Materiale zu verwenden haben.

Will man ohne Zusatz von Manganoxyden arbeiten, so kann man auch die Chlor- bezw. Fluormanganschmelze direkt elektrolysieren. Allerdings wird wegen der Eigenschaften des Fluors sich hierfür die Anwendung von Manganfluorid nicht empfehlen, so dass man hier nur auf die Chloride angewiesen ist.

Ein schwacher Punkt dieses Verfahrens ist die Form, in der das Mangan abgeschieden wird: als Pulver. Schon in grösseren Stücken ist das Metall ausserordentlich oxydabel, so dass eine Oxydation des Pulvers während und nach der Auslaugung der Schmelze sich nicht wird vermeiden lassen.

Andererseits haben sich bei solchen Prozessen die Oxydkohleanoden noch nie bewährt; das Oxyd wird meist von der Schmelze vorzeitig ausgelaugt, die Anoden zerfallen und führen nur eine Verunreinigung des elektrolytischen Bades herbei.

Auch die Chamotte- oder Porzellanauskleidung im cylindrischen Teile des Schmelzkessels hat, wie früher gezeigt ist, ihr Bedenkliches.

Manganamalgam, Mn^2Hg^5, erhielt O. Prelinger [1]) bei der Elek-

[1]) Monatsh. f. Chem. 14, p. 353.

trolyse von Manganchlorürlösung [1]) unter Anwendung einer Quecksilberkathode. Dasselbe ist schiefergrau, ist vollkommen luftbeständig und besitzt das spez. Gew. 12,828. Es nimmt beim Reiben oder Schaben Metallglanz an und entlässt unter 100° kein Quecksilber. Durch Erhitzen des Amalgams in einer Atmosphäre von sauerstofffreiem Wasserstoff bei schwacher Rotglut erhält man

Reines Mangan als graue poröse Masse, vom spez. Gew. 7,4212 (bez. auf Wasser von 4°), welche an trockener Luft unverändert bleibt. Das Metall wird von kaltem Wasser und von kalter konzentrierter Schwefelsäure langsam, in der Wärme in beiden Fällen schnell angegriffen; ebenso reagiert es sofort mit verdünnter Schwefelsäure, sowie unter Feuererscheinung mit konzentrierter Salpetersäure. Salmiaklösung nimmt es unter Entwickelung von Wasserstoff und Ammoniak auf. Durch Mangan werden Arsen, Antimon, Kupfer, Blei, Wismut, Zinn, Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Cadmium und Zink aus ihren Salzlösungen abgeschieden.

Permanganate aus den Manganaten herzustellen, bedient sich die Fabrik vormals E. Schering in Berlin [2]) der oxydierenden Wirkung des Stromes. Zu diesem Zwecke bringt sie die Elektroden in ein Bad, welches durch ein Diaphragma in zwei Zellen geteilt ist; die Kathode wird von Wasser, die Anode von der Lösung des mangansauren Salzes umgeben. Beim Einleiten des Stromes scheidet sich alsdann im Anodenraume das übermangansaure Salz aus, während in der Kathodenabteilung das Hydroxyd des betreffenden Metalls unter Wasserstoffentwickelung auftritt, so dass der Prozess im Sinne folgender Gleichung verläuft, in welcher Me irgend ein einwertiges Metall bedeutet:

$$Me^2MnO^4 + H^2O = MeMnO^4 + MeOH + H.$$

So bildet sich z. B. bei Anwendung von mangansaurem Kalium um die Anode herum Kaliumpermanganat, während im Kathodenraume Kalilauge sich ansammelt.

Die Zellen können beliebig gestaltet sein, da nur eine poröse Scheidewand notwendig ist.

Eisen, Fe = 55,9,

mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen, ist trotz vieler Versuche bisher noch nicht gelungen (s. S. 257 Lavals Schmelzofen).

Nickel, Ni = 58,7155, und Kobalt, Co = 59,3678.

Nickel und Kobalt sind in ihrem elektrolytischen Verhalten völlige Analoga. Die Abscheidung der Metalle in grösseren Platten ist noch nicht gelungen [3]). Infolgedessen können wir uns kurz fassen.

Die Metalle lassen sich bequem aus verschiedenen Lösungen elektrolytisch ausfällen, so aus der Lösung ihrer Doppelcyanide, ferner besonders schön, glänzend und silberweiss aus Lösungen, die das Metall in der Form eines Oxydulammonsulfatdoppelsalzes enthalten; der auf

---

[1]) Moissan, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, p. 667.
[2]) D.R.P. Nr. 28782, Kl. 12, vom 7. März 1884 ab.
[3]) Ist nach einer Notiz in der Zeitschr. f. Elektrochemie II. pag. 434 neuerdings doch geglückt, indessen ist über die Methode z. Z. noch nichts bekannt.

der Kathode sich absetzende Niederschlag blättert aber nach kurzer Zeit ab, so dass es nicht möglich ist, Platten von nennenswerter Dicke zu erhalten [1]).

Eine technische Methode, welche 1877 André [2]) zur Gewinnung von Nickel angab, war wenig gut erfunden. In ein Bad von verdünnter Schwefelsäure hängte er die Nickelsteine, Speisen oder unreine Nickel-, Kobalt- und Kupferverbindungen als Anoden, während Kupfer- oder Kohleplatten die Kathoden bildeten. Solange die Lösung sauer blieb, schied der Strom aus ihr nur Kupfer ab. War alles Kupfer ausgefällt, so machte André ammoniakalisch, zog die Flüssigkeit vom Eisenniederschlage ab und elektrolysierte unter Anwendung von Kohle, Nickel oder mit Graphit überzogenen Kupferplatten als Kathoden und von Eisen oder Zink als Anoden.

Die Anwendung der löslichen Anoden von Eisen oder Zink brauchte er, um die elektromotorische Gegenkraft vernichten zu können. Er übersah aber, dass in der ammoniakalischen Lauge sich Eisen bald mit einer Schicht Hydroxyd bedecken muss, wodurch eine nicht mehr depolarisierend wirkende, unlösliche Anode hergestellt wird und dass Zink, selbst bei Anwendung eines Diaphragmas, zur Abscheidung von zinkischem Nickel Veranlassung geben muss [3]).

Höpfner [4]) verarbeitet nickelhaltiges Material zunächst nach den gewöhnlichen Methoden bis zur Herstellung einer gereinigten neutralen Lösung. Diese wird eventuell nach dem Ansäuern mit einer schwachen, schlecht leitenden Sauerstoffsäure (Citronen-, Phosphorsäure u. a.) mit unlöslichen Anoden elektrolysiert. Letztere tauchen in mit Chloridlösungen elektropositiver Metalle gefüllte Zellen ein. Als Kathoden dienen rotierende oder oscillierende, vertikal angeordnete Metallscheiben. Das Ansetzen schwammiger Massen wird durch bewegliche Bürsten oder Reibekissen verhindert. Der Elektrolyt wird durch Pumpen in lebhafter Bewegung erhalten.

An Stelle unlöslicher Anoden können auch solche aus ganz oder teilweise löslichem Materiale Verwendung finden; als lösliche Stoffe kommen nur elektropositivere Metalle in Betracht, welche nicht mit Nickel niedergeschlagen werden.

L. Münzing schlägt zur elektrolytischen Gewinnung von Nickel und Kobalt aus Steinen, Speisen und unreinem Metalle folgendes Verfahren vor [5]).

Die Nickelsteine oder Speisen oder das unreine Nickel bezw. die entsprechenden Kobaltrohmaterialien werden in Plattenform als Anoden in einem Bade der Elektrolyse unterworfen. Um das dabei in Lösung gehende Eisen abzuscheiden, wird die Lauge ununterbrochen in einem Rührwerk mit Nickeloxydul gesättigt und durch Bäder geführt, in welchen sich unlösliche Anoden befinden. Indem die Lauge an diesen Anoden vorbeifliesst, werden die Eisenoxydulsalze oxydiert und in der Lauge abgeschieden. Die von diesen Bädern kommende Flüssigkeit wird, um den Eisenschlamm zurückzuhalten, filtriert, dann neutralisiert

---

[1]) Böttger, Journ. f. prakt. Chem. 30, p. 267.
[2]) D.R.P. Nr. 6048 vom 1. Nov. 1877.
[3]) S. auch M. G. Farmer, Amer. Pat. Nr. 381 004 vom 10. April 1888.
[4]) Engl. Pat. Nr. 13 336 von 1893.
[5]) D.R.P. Nr. 81 888 vom 15. Aug. 1894.

und wieder den Bädern der ersten Reihe, in welchen die löslichen Anoden hängen, zugeführt.

Die löslichen Anoden sind bei erheblicherem Eisengehalte der Lauge von den Kathoden durch eine Filtertuchscheidewand getrennt. Die eisenhaltige Flüssigkeit fliesst nur durch die Anodenabteilungen, während um die Kathode reine Lauge kreist.

Dadurch wird erreicht, dass das gebildete Ferrisalz nicht zur Kathode gelangen und reduziert werden kann, weil es als Fällung von der Filterwand zurückgehalten wird; diffundierende Eisenoxydulsalze aber können sich an der Kathode nicht ansammeln, da sie von der dort befindlichen Lauge immer wieder fortgeführt werden.

Enthält die von den Bädern mit Steinanoden kommende Lösung Kupfer, so kann dieses in gewöhnlicher Weise durch Eisen entfernt werden, bevor die Lauge zu den Bädern mit unlöslichen Anoden fliesst.

Da infolge des Eisengehaltes der Anoden der Nickelgehalt der Laugen sinkt, so muss konstant Nickellauge zugeführt werden und zwar geschieht dies bei der Sättigung der Lauge mit Nickeloxydul. Diese zum Ersatz dienende Lauge braucht nicht eisenfrei zu sein; es sollen dazu insbesondere Nickellösungen Verwendung finden, welche bei der Elektrolyse von nickelhaltigem Schwarzkupfer, Kupferstein oder bei der Auslaugung von Nickelerzen erhalten werden.

Aus der von Eisen befreiten Nickellauge kann auf bekannte Weise das aus dem Nickelsteine gelöste Kobalt gewonnen werden.

Braucht man für irgend welche Laboratoriumszwecke kleinere Mengen chemisch reinen Nickels oder Kobalts, so bediene man sich der folgenden Methode von Clemens Winkler[1].

Zur Darstellung von Nickel verwendet man eine Auflösung von reinstem, schwefelsaurem Nickel, welche 32,84 g Nickel im Liter enthält. Der damit bereitete Elektrolyt besteht aus

200 ccm Nickelsulfatlösung,
30 g Ammoniumsulfat,
50 g Ammoniakflüssigkeit (0,905 spez. Gew.),
250 ccm Wasser.

Als Kathode verwendet man ein starkes, poliertes Nickelblech von 9,7 cm Länge und 7,9 cm Breite; als Anode ein ebensolches Platinblech. Die Stromdichte wird $D_{100} = 0,5$ Amp., die Spannung $= 2,8$ Volt gewählt.

Wenn der Nickelniederschlag eine gewisse Stärke erreicht hat, so beginnt er sich freiwillig in dünnen, mehr oder minder gerollten Blättern von der Mutterplatte abzuschälen. So lassen sich in 20 Stunden ca. 13 g reines Nickel herstellen.

Das Metall ist weiss und glänzend mit einem deutlichen Stich ins Gelbe.

Zur Darstellung des Kobalts bestand der Elektrolyt aus

250 ccm reiner Kobaltsulfatlösung, die 11,64 g Kobaltsulfat im Liter enthielt,
30 g Ammoniumsulfat,
50 g Ammoniakflüssigkeit (0,905 spez. Gew.),
250 ccm Wasser.

[1] Bischoff u. Thiemann, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8. — Berg- u. Hüttenm. Zeitschr. 1895, 7, p. 62.

Als Kathode diente ein poliertes Nickelblech von 9 cm Länge und 7,6 cm Breite, als Anode ein Platinblech. Die Stromdichte betrug $D_{100} = 0,6$ Amp., die Spannung 3,2 Volt. Die Fällung war nach 30 Stunden beendet und lieferte 2,9 g Kobalt, wovon sich 2,2 g leicht in Gestalt dünner, gerollter Blechfragmente von der Kathode loslösen liessen.

Das so erhaltene Metall war teilweise vollkommen glänzend, an vielen Stellen aber bunt angelaufen oder mit bräunlichem Hauche überzogen, der von einer geringen Oxydverunreinigung herrührte. Nach dem Ausglühen im Wasserstoffstrome war das Metall chemisch rein. Seine Farbe war, im Vergleiche zum Nickel, ausgesprochen blauweiss, ähnlich wie die des Zinks.

Schliesslich sei noch ein Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel von Vortmann [1]) angeführt. Sowohl Kobalt- wie Nickelsalze werden in wässeriger Lösung bei Abwesenheit von Alkalisulfaten oder auch anderer neutraler Salze der Alkalien durch den galvanischen Strom so zersetzt, dass an der Kathode Kobalthydroxydul bezw. Nickelhydroxydul oder basische Salze derselben abgeschieden werden.

Wird dann nach einiger Zeit die Richtung des Stromes gewechselt, so geht das Nickelhydroxydul wieder in Lösung, während das Kobaltoxydul zu Kobaltoxydhydrat oxydiert wird. Indem man so mehrfach die Stromrichtung wechselt, gelingt es nach und nach, alles Kobalt als schwarzbraunes Hydroxyd zu fällen, während das Nickel in Lösung bleibt.

Noch leichter geht die Oxydation des an der Kathode abgeschiedenen Kobaltoxyduls vor sich, wenn die Flüssigkeit eine geringe Menge eines Chlorides (etwa 1% Chlornatrium) enthält. In diesem Falle ist ein häufiges Wechseln der Stromrichtung überflüssig, indem das Kobaltoxydul durch die geringe Menge freien Chlors bezw. Hypochlorits rasch oxydiert wird.

Gelindes Erwärmen der Flüssigkeit während der Elektrolyse befördert in beiden Fällen die Abscheidung des Kobalts.

Nach beendeter Fällung des Kobalts wird der Strom unterbrochen, und die Flüssigkeit kurze Zeit auf 60 bis 70° erhitzt, wobei Spuren von mit niedergeschlagenem Nickel in Lösung gehen.

Die vom Kobaltoxyd abgezogene Lösung ist entweder absolut frei von Kobalt oder enthält davon nur minimale Spuren.

Ein Verfahren zur elektrolytischen Trennung von Nickel und Kupfer von Bicketts [2]) will die Lösung der betreffenden Metallsalze nach Zusatz von Alkalisulfaten der Stromwirkung aussetzen. Während das Kupfer ausgeschieden wird, soll Nickel in Form von Alkali-Nickel-Sulfaten, welche mit zunehmendem Säuregehalte des Bades immer schwerer löslich werden, ausfallen. — Praktisch verwertbar dürfte das Verfahren kaum sein.

Interessante Beobachtungen hat H. Marshall über Oxydation von Kobaltsalzen durch Elektrolyse gemacht [3]). Es zeigte sich nämlich bei der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus Lösungen,

---

[1]) D.R.P. Nr. 78236 vom 10. Mai 1894.
[2]) U.S.A.P. Nr. 514276 vom 6. Febr. 1894.
[3]) Journ. Chem. Soc. **59**, p. 760.

die Kupfer-, Kalium- und Kobaltsulfat enthielten, dass die nach Ausfällung des Kupfers restierenden Laugen nicht blassrot, sondern graugrün waren, mit Reduktionsmitteln behandelt aber blassrote Färbung annahmen; es war also in der Lösung das Kobalt in einer höheren Oxydationsstufe enthalten, doch gelang es nicht, Lösungen herzustellen, in denen alles Kobalt als Oxyd vorhanden war. Die Gegenwart von Kupfer erwies sich als unnötig, wenn die Lösung an der Kathode durch ein poröses Diaphragma von der Anode getrennt wurde, so dass das Oxydationsprodukt nicht durch den nascierenden Wasserstoff reduziert werden konnte.

Bei Anwendung stärkerer Ströme gelang es, aus Lösungen, welche Kobaltsulfat und Ammonium- oder Kaliumsulfat neben freier Schwefelsäure enthielten, oktaëdrische Krystalle von Kobaltammonium-, bezw. Kobaltkaliumalaun darzustellen.

Lösungen, welche nur Kobaltsulfat und keine Alkalisulfate enthielten, gaben bei der Elektrolyse nur dann Kobaltisalze, wenn die an der Anode befindliche Flüssigkeit durch einen Strom kalten Wassers so weit gekühlt wurde, dass die durch den Durchgang des elektrischen Stromes hervorgerufene Temperaturerhöhung kompensiert wurde. Es gelang dann, blaue, seidenartig glänzende, dünne kleine Nadeln zu erhalten, die angenähert der Formel $Co^2(SO^4)^3 + 18H^2O$ entsprachen; dies Kobaltisulfat zersetzte sich in trockener Luft rasch unter Verlust von Wasser zu einem erst braunen, dann rötlichen Pulver, während es sich in feuchter Umgebung längere Zeit hielt; in Wasser lösten sich die Krystalle schnell auf, doch trat auch sogleich Zersetzung ein, die Lösung wurde dunkel purpurfarben, dann grau und zuletzt rosa, wobei sich viel Sauerstoff entwickelte.

Verdünnte Schwefelsäure nimmt das Salz leicht auf, ohne dass sofortige Zersetzung eintritt; die grünlich-blaue Lösung wird erst in 2 bis 3 Tagen reduziert, auf Zusatz von Reduktionsmitteln allerdings sofort. Alkalien rufen in der unzersetzten Flüssigkeit einen schwarzen Niederschlag hervor; konzentrierte Essigsäure und Salpetersäure lösen das Salz; konzentrierte Schwefelsäure nimmt es mit tiefrotbrauner Farbe auf; Salzsäure löst unter Chlorentwickelung.

Dasselbe Salz krystallisiert auch aus, wenn man eine abgekühlte Lösung, die ausser Kobaltsulfat noch saures Kaliumsulfat enthält, der Elektrolyse unterwirft; dabei entsteht dann gleichzeitig Kaliumpersulfat.

Aus dem Kobaltisulfat bezw. dessen Lösung in Schwefelsäure können durch Zusatz von festem Ammoniumsulfat oder Kaliumsulfat, Durchleiten des Stromes während deren Auflösung und Abkühlung der Flüssigkeit in einer Kältemischung Krystalle von Kobaltialaunen hergestellt werden. Diejenigen des Kobaltiammonalauns haben tiefblaue Färbung und bilden reguläre Oktaëder.

Eine ähnliche Beobachtung machten F. Kehrmann und N. Pickersgill[1]) bei der elektrolytischen Abscheidung von Kobalt aus einer Lösung des oxalsauren Doppelsalzes, wobei sie Kobaltikaliumoxalat, $3K^2C^2O^4 + Co(C^2O^4)^3 + 6H^2O$, in dunkelgrünen Krystallen erhielten.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **24**, p. 2324.

In derselben Weise, nur unter Anwendung eines porösen Diaphragmas erhielt Marshall (l. c.) Kobaltiammoniumoxalat in fast schwarzen Säulen, die in dünnen Schichten Dichroismus (blau und grün) zeigten.

Eine konzentrierte Lösung von Kobaltonitrat nimmt bei der Elektrolyse tief indigblaue Färbung an, wird aber beim Aufhören des Stromes schnell wieder rosa.

Platin, Pt = 194,3.

Die Gewinnung des Platins mittelst des elektrischen Stromes ist ein noch nicht befriedigend gelöstes Problem.

Siemens versuchte die Darstellung des Platins aus Erzen mit Hilfe des elektrischen Schmelzofens zu bewerkstelligen. Die dabei unvermeidliche Berührung des schmelzenden Platins mit Kohle und Kohlenoxyd bei der hohen Temperatur führten zu Verbindungen derselben mit dem Metalle, die das Verfahren ungeeignet erscheinen liessen; dasselbe liess sich auch nicht durch Anwendung von mit Wasser gekühlten Metallpolen brauchbar gestalten.

Auch die Abscheidung des Platins aus Lösungen in zusammenhängender Form bietet grosse Schwierigkeit. Wahl [1]) hat befriedigende Resultate bei Anwendung von Platinhydrat in Alkalien, Oxalsäure oder Phosphorsäure erhalten.

Ein alkalisches Bad stellte er dadurch her, dass er 25 g Platinhydrat in etwa 500 g einer 10%igen Kali- oder Natronlauge löste, zu der Lösung 500 g Lauge derselben Konzentration fügte und das Ganze auf 200 ccm verdünnte. Unter Anwendung von Elektroden gleicher Oberfläche, einer Anode von Platin oder Kohle und einer Spannung von 2 Volt wird elektrolysiert und zwar mit einer Stromstärke, bei welcher an der Kathode eben wahrnehmbare Wasserstoffentwickelung sichtbar ist. Es empfiehlt sich, dem Bade Essigsäure zuzusetzen und die Temperatur nicht über 38° steigen zu lassen.

Um in Oxalsäurelösung zu arbeiten, soll man 25 g Platinhydroxyd in einer konzentrierten Lösung von 100 g Oxalsäure auflösen und auf 4000 ccm verdünnen; durch zeitweiligen Zusatz von Oxalsäure ist das Bad stets sauer zu erhalten; der Metallgehalt muss durch entsprechenden Zusatz von gesättigter Oxalatlösung konstant gehalten werden. Die Temperatur soll nicht über 65° steigen.

Auch Platin-Alkali-Oxalate sind für die Elektrolyse geeignet; der Metallgehalt des Elektrolyten ist dann durch Zusatz von einfachem Oxalat auf gleicher Höhe zu erhalten.

Das Phosphorsäurebad wird durch Auflösen von 12 bis 18 g Platinhydroxyd in 100 g Phosphorsäure von 1,7 spez. Gew. und Verdünnen der Lösung auf 2000 ccm hergestellt. Die Temperatur soll 38° nicht übersteigen. Der Ersatz des abgeschiedenen Platins wird nach beendeter Tagesarbeit durch Lösen von Platinhydroxyd im erwärmten Bade vorgenommen.

---

[1]) Wahl, Journ. of the Franklin Instit. **130**, p. 62.

Iridium, Ir = 192,5,

lässt sich nach E. J. Smith [1]) von Platin und Palladium elektrolytisch trennen, wenn man im Bade einen Ueberschuss von Alkaliphosphat und freier Phosphorsäure erhält. Es wird dann nur Platin und Palladium ausgeschieden, während Iridium in Lösung bleibt.

Osmium, Os = 190,3.

Das Osmium ist durch seine Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet: es schmilzt selbst im Knallgasgebläse nicht, sondern sintert nur etwas zusammen; dabei tritt noch als besondere Schwierigkeit die leichte Oxydierbarkeit auf; schon bei Rotglut wird es in einer Sauerstoffatmosphäre in das Oxyd OsO^4 übergeführt.

Zum Zwecke einer erneuten Atomgewichtsbestimmung bewirkten A. Joly und M. Vèzes die Schmelzung des Metalles in einem elektrischen Ofen; wegen seiner Oxydierbarkeit, seiner giftigen Dämpfe und um Verluste durch Verflüchtigung der kostbaren Substanz zu vermeiden, nahmen sie die Operation in einem besonderen, verschlossenen, von Kohlenoxyd durchströmten Apparate und im Kohletiegel vor. So gelang es ihnen, das Metall in geschmolzenem Zustande zu erhalten: dasselbe zeigte eine stark glänzende Oberfläche, bläulich graue Farbe und krystallinischen Bruch. Es ist in diesem Zustande härter als Iridium und Ruthenium, ritzt Glas und Quarz, wird von Topas, aber nicht von den härtesten Feilen geritzt und oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr an der Luft.

Es zeigte das spez. Gew. 22,48; besass das Atomgewicht 190,3 und das Atomvolum 8,46 [2]).

---

[1]) Amer. chem. Journ. **14**, p. 435.
[2]) Joly & Veses, Compt. rend. **116**, p. 577.

Organische Verbindungen.

Nicht gross ist die Zahl der Arbeiten, welche auf dem Gebiete der organischen Chemie bisher die Hilfe des elektrischen Stromes in Anspruch genommen haben; aber seine Anwendbarkeit ist auch hier für verschiedene Gruppen bereits bewiesen, so dass sich für den Chemiker ein grosses Feld ungeahnter Erfolge eröffnet.

Alle festen organischen Körper sind Nichtleiter der Elektricität [1]; im flüssigen Zustande leiten den Strom ebenfalls nicht alle Kohlenwasserstoffe, sowie deren Chlor-, Brom-, Jod- und Cyanderivate; dagegen erweisen sich als Leiter die Alkohole, Säuren, Säureanhydride, Ketone, Aldehyde, Phenole, Chinone und Alkoholbasen, sowie deren Haloidderivate. Im allgemeinen nimmt das Leitvermögen mit wachsendem Molekulargewichte ab.

Hartwig [2], welcher das elektrische Leitungsvermögen von Säuren $C^n H^{2n} O^2$ in Wasser und in Alkoholen $C^n H^{2n+2} O$ untersuchte, fand, dass, je kohlenstoffreicher eine Säure ist, um so früher für ihre Lösungen das Maximum der Leitungsfähigkeit eintritt; je kohlenstoffreicher das Lösungsmittel ist, um so später tritt das Maximum ein; die Leitungsfähigkeit ist um so geringer, je grösser, bei gleichem Kohlenstoffgehalte des Lösungsmittels, der Kohlenstoffgehalt der Säure ist und je grösser, bei gleichem Kohlenstoffgehalte der Säure, der Kohlenstoffgehalt des Lösungsmittels ist.

Ostwald [3] zieht aus seinen Messungen der Leitfähigkeit der Elektrolyte folgende Schlüsse:

Isomere Ionen wandern gleich schnell.

Mit wachsendem Molekulargewichte nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen ab, und zwar wird die Differenz immer geringer. Beträgt die Anzahl der Atome im Moleküle mehr als 12, so

---

[1] Bartoli, Gazz. chim. ital. **14**, p. 519.

[2] Pogg. Ann. Phys. Chem. **2**, 33, p. 78.

[3] Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, p. 848. — Leitungsvermögen organ. Säuren: Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **2**, 32, p. 300. — D. Berthelot, Ann. chim. phys. **6**, 23, p. 5. — Leitungsvermögen organ. Basen: Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. **2**, 33, p. 352. — Leitungsvermögen der Phenole u. a.: Bader, Zeitschrift f. phys. Chem. **6**, p. 289; von Gemischen organ. Verbindungen: Bartoli, Gazz. chim. ital. **15**, p. 410.

ist die Wanderungsgeschwindigkeit fast nur noch von dieser Zahl abhängig.

Austausch von Wasserstoff gegen Chlor, Brom, die Amido-Nitro-Hydroxylgruppe vermindert die Wanderungsgeschwindigkeit: einfacher Austritt von Wasserstoff vermehrt sie dagegen.

Bei Verbindungen, welche aus einer gleichen Anzahl von Atomen bestehen, nimmt mit steigendem Molekulargewichte die Schlagweite der Elektricität in den Dämpfen jener Verbindungen und die Ausdehnung des Glimmlichtes ab, während die Leuchtkraft zunimmt [1].

1. Fettreihe.

Kohlenwasserstoffe; Halogenverbindungen; Alkohole.

Methan, Sumpfgas, Formen, Methylwasserstoff, CH^4, entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff [2]; durch den Induktionsfunken aus Aetherdampf bei 250 bis 300°, sowie bei der Elektrolyse einer wässerigen, mit Kaliumacetat versetzten Lösung von Methylalkohol und der elektrolytischen Zersetzung von geschmolzenem Kaliumacetat. In grösseren Mengen kann man es durch Uebergiessen von Aluminiumcarbid oder auch von Berylliumcarbid (s. unter Carbide in diesem Handbuche) mit Wasser darstellen:

$$C^3Al^4 + 12H^2O = 3CH^4 + 2Al^2(OH)^6.$$

Das Methan ist ein farb- und geruchloses Gas vom spez. Gew. 0,559. Durch den Funken eines kräftigen Induktionsapparates zerfällt es teilweise in seine Elemente, wobei als Neben- bezw. sekundäres Produkt etwas Acetylen auftritt [3].

Aethan, Aethylwasserstoff, Dimethyl, C^2H^6, entsteht bei der Elektrolyse der Essigsäure und ihrer Salze, welche in folgender Weise zerfallen [4] (s. u.).

$$\underbrace{2CH^3COOH}_{\text{Essigsäure}}$$

$$\underbrace{C^2H^6 + 2CO^2}_{\text{Anode}} \longleftarrow\!\!\!\!\longrightarrow \underbrace{H^2}_{\text{Kathode}}$$

Aethan ist ein farb- und geruchloses Gas, welches bei + 4° und 46 Atm. Druck verflüssigt wird.

Butan, C^4H^{10}, entsteht in untergeordneter Menge bei der Elektrolyse von Natriumpropionat in Wasser (neben Aethylen). In verdünnten Lösungen entstand es nicht.

Oktan, Diisobutyl, 2,5-Dimethylhexan, $C^8H^{18} = (CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2.CH(CH^3)^2$, wird bei der Elektrolyse von isovaleriansaurem Kali erhalten [5].

---

[1] Natterer, Monatsh. d. Chem. **10**, p. 616.
[2] Brodie, Ann. Chem. Pharm. **169**, p. 270.
[3] Berthelot, Ann. Chem. Pharm. **128**, p. 211.
[4] Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 279.
[5] Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 261.

Es stellt eine bei 108,5° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,7135 bei 0° dar.

Diisoamyl, 2,7-Dimethyloktan, $C^{10}H^{22} = (CH^3)^2CH(CH^2)^4.CH.(CH^3)^2$, entsteht durch Elektrolyse von kapronsaurem Alkali als Flüssigkeit, die unter 751,9 mm Druck bei 159,5° siedet[1].

Isobutylhexyl, 8-Methylnonan, $C^{10}H^{22} = (CH^3)^2.CH(CH^2)^6.CH^3$, wird bei der Elektrolyse eines Gemenges von isovalerian- und önanthsaurem Alkali als zwischen 150 bis 160° siedende Flüssigkeit gewonnen[2].

Normaldodekan, $C^{12}H^{26} = CH^3.(CH^2)^{10}.CH^3$, wird durch Elektrolyse von önanthsaurem Alkali als Flüssigkeit vom Siedepunkte 201° und dem spez. Gew. 0,7738 bei 17° gewonnen[3].

Ein Dioktyl, $C^{16}H^{34}$, wird bei der Elektrolyse von Pelargonsäure erhalten.

Aethylen, C^2H^4, soll nach einer alten Mitteilung von Ritchie[4] bei der Zersetzung von Alkohol durch eine starke Batterie entstehen: doch ist diese Beobachtung später nicht mehr bestätigt worden. Es entsteht nach Jahn bei der Elektrolyse einer Lösung von propionsaurem Natrium; ebenso von bernsteinsaurem Natrium; sowie bei 250 bis 300° aus Aetherdampf durch Induktionsfunken.

Das Aethylen ist ein farbloses Gas, welches bei — 1,1° und 42½ Atm. Druck flüssig und bei — 181° krystallinisch wird. Unter der Einwirkung des Induktionsfunkens wird es in erster Phase in Acetylen und Wasserstoff, in zweiter Phase in Kohlenstoff und Wasserstoff zersetzt.

Propylen, C^3H^6, wird bei der Elektrolyse von Butter- und Isobuttersäure (s. d.) erhalten.

Isobutylen, C^4H^8, entsteht nach Kolbe bei der Elektrolyse von Kaliumvalerat.

Acetylen, $C^2H^2 = CH:CH$, entsteht direkt aus den Elementen, wenn man zwischen Kohlenspitzen, die durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht sind, Wasserstoff leitet[5]: ferner bei der Einwirkung des Induktionsfunkens auf Sumpfgas, Aethylen oder ein Gemenge von Cyan und Wasserstoff[6]: bei der Elektrolyse von Fumar- und Maleinsäure[7], beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch auf 250 bis 300° erhitzten Aetherdampf: durch flüssiges Benzol und Toluol, sowie endlich durch Zersetzen der Carbide der Erdalkalien durch Wasser (s. u. Carbide).

Bei dem Interesse, welches infolge der leichten Darstellbarkeit des Acetylens in beliebigen Mengen nach der letztangeführten Reaktion dieser Kohlenwasserstoff in neuester Zeit erregt hat, mögen seine Eigenschaften etwas ausführlicher besprochen werden.

Das Acetylen ist ein unangenehm nach Knoblauch riechendes Gas vom spez. Gew. 0,91: es verflüssigt sich bei + 1° und 48 Atm., bei 10° und

[1] Brazier u. Gossleth, Ann. Chem. Pharm. **75**, p. 265.
[2] Würtz, Jahresb. f. Chem. 1855, p. 575.
[3] Schorlemmer, Ann. Chem. **161**, p. 277.
[4] Cf. Journ. de chim. méd. Okt. 1835, p. 511.
[5] Berthelot, Ann. chim. phys. **4**, 13, p. 143.
[6] Berthelot, daselbst **8**, 67, p. 52.
[7] Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 85.

63 Atm., bei 31° und 103 Atm. Das flüssige Acetylen hat das spez. Gew. 0,460 bei —7°, 0,451 bei 0°; 0,420 bei 16,4°; 0,364 bei 35,8°. Beim Ausfliessen des flüssigen Acetylens aus einer Röhre erstarrt es zum Teil zur brennbaren, schneeigen Masse. Das Gas brennt mit leuchtender, stark russender Flamme, so dass es zu Beleuchtungszwecken nur in besonders konstruierten Regenerativbrennern, wie sie dazu die Firma Schülke, Brandbolt & Co. liefert, verwendet werden kann. Es ist in Wasser löslich und zwar bei 18° in dem gleichen Volumen; absoluter Alkohol und Eisessig nehmen bei derselben Temperatur das sechsfache Volumen auf[1]; wenig löslich ist es in konzentrierter Kochsalzlösung.

Beim Erhitzen des Acetylens in Retorten, bis zum Weichwerden des Glases entstehen Benzol, C^6H^6, Styrol C^8H^8, Naphtalin, $C^{10}H^8$, und Reten, $C^{18}H^{18}$.

Alkalische Permanganatlösung oxydiert das Acetylen zu Oxalsäure: verdünnte Chromsäurelösung zu Essigsäure.

Beim Behandeln von Acetylenkupfer mit Zink und Ammoniak entsteht Aethylen[2]; während ein Gemenge von Acetylen und Wasserstoff in Berührung mit Platinschwamm, Aethan bildet.

Durch den elektrischen Funken zerfällt Acetylen in seine Elemente, wobei ausserdem eine Kondensation zu einem flüssigen und einem festen Polyacetylen stattfindet. Das letztere ist hornartig und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht löslich.

Ein Gemenge von Stickstoff und Acetylen geht durch den Induktionsfunken in Blausäure über.

Acetylen wird von konzentrierter Schwefelsäure sehr langsam absorbiert, wahrscheinlich unter Bildung einer Sulfosäure; bei der Destillation dieser Lösung mit Wasser entstehen Acetaldehyd und Krotonaldehyd.

Das Acetylen verbindet sich mit Metallen, so mit Kalium und Natrium beim Erhitzen derselben in Acetylen zu C^2HK und C^2HNa, die von Wasser heftig zersetzt werden. Leitet man Acetylen in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, so fällt ein in Wasser unlöslicher Niederschlag von rotbrauner Farbe, $C^2H^2.Cu^2O$[3], der in trockenem Zustande bei 120° heftig explodiert. Mit konzentrierter Salzsäure — aber nicht durch verdünnte Schwefelsäure — zerfällt das frisch bereitete, feuchte Acetylenkupfer in Acetylen und Kupferchlorür[4].

Auch beim Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung entsteht ein gelblicher, sehr explosiver Niederschlag, $C^2H^2.Ag^2O$.

Acetylen und Chlor verbinden sich nicht im Dunkeln, während im diffusen Tageslichte Verpuffung eintritt, welche Erscheinung auch durch eine kleine Leuchtgasflamme hervorgerufen wird und auf Verunreinigung des Kohlenwasserstoffs zurückzuführen ist; ganz reines Acetylen vereinigt sich mit Chlor nur im direkten Sonnenlichte und zwar ganz ruhig.

Beim Einleiten von Acetylen in kalt gehaltenes Brom entsteht Acetylentetrabromid, $C^2H^2Br^4$; in der Wärme wird daneben Hexabrom-

[1] Berthelot, Ann. chim. phys. 4, 9, p. 425.
[2] Cf. Krüger, Elektrochem. Zeitschr. 1895.
[3] Blochmann, Ann. Chem. 173, p. 174.
[4] Römer, Ann. Chem. Pharm. 233, p. 183.

tetramethylen, $C^4H^2Br^6$. gebildet; fügt man zu einer absolut alkoholischen Lösung von Acetylen Brom, so entsteht zunächst Acetylendibromid, $C^2H^2Br^2$.

Ebenso erhält man das Dijodid, $C^2H^2J^2$, bei der Einwirkung von Acetylen auf ein Gemenge von Jod und absolutem Alkohol.

Die Halogenwasserstoffsäuren verbinden sich ebenfalls mit Acetylen. Mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht bei 100° Bromäthylen; mit Jodwasserstoffsäure Jodäthylen, C^2H^3J, und dann Aethylidenjodid, $CH^3.CHJ^2$.

Bei der Zersetzung des Acetylenkupfers durch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure wird auch etwas Aethylidenchlorid, $CH^3.CHCl^2$, gebildet.

Leitet man ein Gemenge von Acetylen und Aethylen durch ein dunkelrotglühendes Porzellanrohr, so entsteht ein Butin, C^4H^6 (Vinyläthylen?) [1]).

Allylen, $C^3H^4 = CH^3.C:CH$, entsteht bei der Elektrolyse von ita-citra-mesaconsaurem Kalium; es ist ein dem Acetylen ähnliches Gas [2]).

Von den Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe werden Chloroform, $CHCl^3$, Bromoform, $CHBr^3$, und Jodoform, CHJ^3, elektrolytisch dargestellt [3]). Das Verfahren ist der chemischen Fabrik auf Aktien vormals E. Schering in Berlin patentiert. Die Darstellung der genannten Halogenverbindungen geschieht durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemisch von Halogenalkali bezw. Halogenerdalkali und Alkohol, Aldehyd oder Aceton in der Wärme.

Man löst z. B. 50 kg Jodkalium in ca. 300 kg Wasser und setzt zu dieser Lösung ca. 30 kg Alkohol von 96 %, worauf man unter fortwährendem Einleiten von Kohlendioxyd in der Wärme elektrolysiert. Das gebildete Jodoform scheidet sich dann als krystallinisches Pulver aus.

Zur Gewinnung von grossen Krystallen löst man das Jodkalium in ca. 20 % Alkohol und elektrolysiert wie angegeben.

Zur Gewinnung von Chloroform bezw. Bromoform unterwirft man in ganz derselben Weise die entsprechenden Halogenverbindungen der Elektrolyse, nur unterbleibt das Einleiten von Kohlendioxyd.

Das Chloroform, Trichlormethan, $CHCl^3$, ist eine bei 61,2° siedende, ätherisch riechende, süsslich schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,52637 bei 0° (bez. auf Wasser von 4°).

Das Bromoform, Tribrommethan, $CHBr^3$, siedet bei 51,2° und erstarrt bereits bei 2,5° krystallinisch; sein spez. Gew. ist 1,83413 bei 0° (Wasser von 4°); es ist dem Chloroform sehr ähnlich.

Das Jodoform, Trijodmethan, CHJ^3, bildet die bekannten gelben, stark riechenden Krystalle vom Schmelzpunkt 119°.

Methylalkohol, Holzgeist, $CH^4O = CH^3OH$, wird, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, bei der Elektrolyse in Methylal. $CH^2(OCH^3)^2$, Methylformiat, Methylacetat, Essigsäure, Methylschwefelsäure, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd übergeführt [4]).

---

[1]) Berthelot, Ann. chim. phys. 4, 9, p. 466.

[2]) Aarland, Journ. f. prakt. Chem. 2, 7, p. 142. — Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, p. 519.

[3]) D.R.P. Nr. 29771 vom 7. März 1884.

[4]) Renard, Ann. chim. phys. 5, 17. p. 290.

Renard (l. c.) fasst die Bildung der Essigsäure als Wechselwirkung zwischen Alkohol und Kohlenoxyd auf im Sinne der Gleichung $CH^3OH + CO = CH^3.COOH$, während Jahn in seinem „Grundriss der Elektrochemie“ sie auf die Anwesenheit von Aethylalkohol zurückführt.

Die Elektrolyse von wässerigem Holzgeiste unter Zusatz von Kaliumacetat lieferte Habermann Methan und methylkohlensaures Kalium neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Aethylalkohol, $C^2H^6O = CH^3.CH^2OH$, entsteht in geringer Menge bei der Elektrolyse eines Gemisches von glykolsaurem und essigsaurem Salz (s. unter Säuren); er ist unter den verschiedensten Umständen elektrolytisch behandelt worden (s. histor. Teil). Hervorzuheben sind folgende Resultate.

Säuert man Alkohol mit Schwefelsäure an, so entsteht unter der Einwirkung des Stromes Aldehyd [1]) neben Essigäther, Ameisenäther, Aethylschwefelsäure und dem Monoäthylate des Aethylidens; bei fortgesetzter Elektrolyse scheidet sich ein dem Aldehydharze ähnliches Harz aus [2]); ebenso entsteht aus Alkohol und Natriumäthylat Aldehyd. Ein Gemisch von 3 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure liefert bei der Elektrolyse zwischen Platinelektroden Aldehyd, Essigsäure und Ameisenäther, sowie Ammoniak und Aminbasen [3]).

Gemische von Alkohol und Schwefeltrioxyd oder Nordhäuser Vitriolöl liefern schwefelhaltige, nach Knoblauch riechende Oele [4]).

Bei der Elektrolyse eines Gemisches von rauchender Salzsäure mit Alkohol entstehen nach Lüdersdorff (l. c.) chlorhaltige, esterartige Verbindungen.

In wässeriger Lösung unter Zusatz von Kaliumacetat zerfällt der Alkohol in Aethan, äthylkohlensaures Kalium, Essigäther und Kohlendioxyd.

Aehnliche Resultate sind bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf Propylalkohol, C^3H^7OH, und Butylalkohol, C^4H^9OH, festgestellt worden.

Methylschwefelsäure, $CH^4SO^4 = CH^3O.SO^2.OH$, wird nach Renard (l. c.) unter dem Einflusse des elektrischen Stromes so zersetzt, dass am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Ameisensäure und Trioxymethylen neben freier Schwefelsäure auftreten.

Aethylschwefelsäure, $C^2H^6SO^4 = C^2H^5O.SO^2.OH$, entsteht bei der elektrolytischen Zersetzung von Alkohol in schwefelsaurer Lösung; sie liefert an der Anode bei der Elektrolyse Kohlendioxyd, Aldehyd und Schwefelsäure.

Aethylphosphorsäure, $C^2H^7P^4 = C^2H^5O.PO(OH)^2$, wird bei der Einwirkung des elektrischen Stromes ebenfalls zerlegt und oxydiert, so dass an der positiven Elektrode Kohlendioxyd, Aldehyd und Phosphorsäure zur Abscheidung gelangen.

Aethylenglykol, 1,2-Dihydroxyäthan, $C^2H^4{<}^{OH}_{OH}$, eine süssschmeckende, bei 197° siedende Flüssigkeit wird nach dem Ansäuern

[1]) Jaillard, Compt. rend. 58, p. 7203.
[2]) Habermann, Monatsh. f. Chem. 7, p. 529.
[3]) D'Almeida u. Dehérain, Compt. rend. 51, p. 214.
[4]) Lüdersdorff, Pogg. Ann. Phys. Chem 19, p. 77.

mit verdünnter Schwefelsäure durch den galvanischen Strom zerlegt, und zwar entstehen Ameisensäure, Glykolsäure, einfaches und polymeres Trioxymethylen [1].

Glycerin, 1,2,3-Trihydroxypropan, $C^3H^8O^3 = CH^2OH.CHOH.CH^2OH$, liefert, mit Schwefelsäure angesäuert, bei der Elektrolyse Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Glycerinsäure, Trioxymethylen, $C^3H^6O^3$, und polymeres Trioxymethylen, $(C^3H^6O^3)^2$ [2]; Bartoli und Papasogli konnten unter denselben Bedingungen Akrolein, Ameisensäure, Glycerinsäure und Trioxymethylen feststellen [3]; ferner ist Akrylsäure und Propionsäure dabei aufgefunden worden [4].

Ein Zusatz von Aceton vermindert die Leitungsfähigkeit ganz erheblich, während Antimonchlorür sie erhöht. In letzterem Falle entstehen Ameisensäure, Akrylsäure, Akrolein, Oxyisobuttersäure, Propionsäure und Dichlorpropionaldehyd.

Mannit, $C^6H^{14}O^6 = CH^2OH.(CH.OH)^4.CH^2OH$, zerfällt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, bei der Elektrolyse in Ameisensäure, Oxalsäure, eine sirupförmige, unbeständige, zweibasische Säure, $C^6H^8O^8$, Trioxymethylen, $C^3H^6O^3$, und polymeres Trioxymethylen.

Aethyläther, Aethyloxyd, $C^4H^6O = (C^2H^5)^2O$. Die Elektrolyse des Aethers hat zu greifbaren Resultaten bisher nicht geführt. Aetherdampf von 250 bis 300° wird durch Induktionsfunken zerlegt, und zwar entstehen dabei Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan, Aethylen und Acetylen.

Säuren.

Ein beliebtes Feld der Thätigkeit auf dem Gebiete der organischen Chemie sind stets die Säuren gewesen; so treffen wir auch hier auf elektrochemischem Gebiete eine Reihe von Arbeiten an, welche bereits gestatten, einige allgemeine Schlüsse über die Elektrolyse organischer Säuren zu ziehen.

Wird eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat in Wasser durch den elektrischen Strom zerlegt, so scheidet sich an der Anode ein wesentlich aus Kohlendioxyd und Aethan bestehendes Gasgemisch ab, während an der Kathode Kaliumhydroxyd und Wasserstoff als Zersetzungsprodukte auftreten [5]; dagegen geben verdünnte Lösungen unter sonst gleichen Umständen an der Anode Sauerstoff und Essigsäure. Der Unterschied zwischen beiden Fällen muss dem Einflusse sekundärer Reaktionen zugeschrieben werden [6] [7]. Der primäre Vorgang ist stets die Ueberführung der Ionen nach den entsprechenden Polen, wo sie ihre Ladungen abgeben und dadurch in den Stand gesetzt werden, miteinander oder mit benachbarten Molekülen zu reagieren, denn für sich sind sie im allgemeinen nicht existenzfähig.

In einer Kaliumacetatlösung sind die Ionen K und CH^3COO; ersteres wandert nach der Kathode, letzteres nach der Anode; nachdem die Ent-

[1] Renard, Ann. chim. phys. 5, 17, p. 313.
[2] Renard, Ann. chim. phys. 5, 17. p. 303.
[3] Gazz. chim. ital. 13, p. 287.
[4] A. Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 107.
[5] Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 69, p. 257.
[6] Bourgoin, Compt. rend. 65, p. 892 u. 1144; 67, p. 94.
[7] Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 131, p. 79.

ladung vollzogen ist, greift das Kaliumatom sogleich das Lösungswasser an und bildet unter Wasserstoffentwickelung Kaliumhydroxyd; das Acetion kann aber je nach den Umständen entweder auf das Lösungswasser oder auch auf ein zweites Acetion einwirken; ist die Lösung verdünnt, so wird die Reaktion wahrscheinlich im ersten Sinne verlaufen:

$$CH^3COO + HOH = CH^3COOH + OH$$

resp.

$$2CH^3COO + H^2O = 2CH^3COOH + O.$$

In konzentrierter Lösung aber werden die Bedingungen günstiger für den zweiten Fall liegen, und zwar kann die Reaktion nach zwei Richtungen statthaben:

$$\text{I. } 2CH^3COO = CH^3.CH^3 + 2CO^2$$

$$\text{II. } 2CH^3COO = CH^3COOCH^3 + CO^2.$$

Thatsächlich treten beide Reaktionen auf, die nach II. allerdings in ganz untergeordnetem Masse[1]).

Bei anderen Säuren tritt indessen gerade diese Umsetzung in den Vordergrund wie beim Kaliumvalerianat[2]), welches erhebliche Mengen von Butylvalerianat liefert — ja sie kann allein zur Geltung kommen, wie es bei der Elektrolyse eines Formiates beobachtet worden ist, welches sich im Sinne der folgenden Gleichung umsetzte[3]):

$$2H.COO = HCOOH + CO^2.$$

Bei höheren Fettsäuren kann die Reaktion noch in einer anderen Richtung verlaufen und zur Bildung von ungesättigten Produkten führen, z. B.

$$\text{III. } 2C^2H^5.COO = C^2H^4 + CO^2 + C^2H^5.COOH.$$

Welche von diesen dreien zur Hauptreaktion wird, hängt von der relativen Stabilität der entstehenden Zersetzungsprodukte ab. Der interessanteste Vorgang ist jedenfalls der, bei welchem zwei Alkylreste sich zum Kohlenwasserstoffe vereinigen, so dass man auf diese Weise längere Kohlenstoffketten synthetisch aufbauen kann.

Ganz ähnlich wie die Salze der einbasischen Säuren verhalten sich auch die Salze von zweibasischen Estersäuren, z. B. $H^2C<^{COOR}_{COOK}$, weil die Estergruppe elektrolytisch unwirksam ist[4]). Man beobachtet das Eintreten folgender Reaktion

$$2C^2H^5OO.R''.COO = C^2H^5OOC.R''.R''.COOC^2H^5 + 2CO^2,$$

wo R'' einen zweiwertigen Rest bedeutet; man gelangt so von der Malonsäure zur Bernsteinsäure; von dieser zur Adipinsäue; von dieser zur Sebacinsäure; von dieser zu einer neuen Säure; von der Glutarsäure zur Korksäure u. s. f.

---

[1]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. **69**, p. 285.
[2]) Daselbst p. 267.
[3]) Jahn, Wiedem. Ann. Phys. Chem. **37**, p. 408.
[4]) Guthrie, Ann. Chem. Pharm. **99**, p. 65.

Stets sind die durch solche Synthese hergestellten Säuren, abgesehen von stereochemischen Verhältnissen, symmetrisch, da bei jeder Stufe der mittelständige Kohlenwasserstoffrest einfach verdoppelt wird [1]).

Dasselbe Verhalten zeigen die entsprechenden Verbindungen der gesättigten sekundären und tertiären Säuren, wodurch man zur Synthese von symmetrischen, alkylsubstituierten Säuren der Bernsteinsäurereihe gelangt [2]).

Anders zeigt sich der Reaktionsverlauf bei den Oxysäuren; hier fällt das Säurerestion auch dann der Oxydation anheim, wenn der Elektrolyt sehr konzentriert gehalten wird [3]).

Allerdings wechselt die oxydierende Wirkung je nach der Konzentration der Lösung. Bei der Elektrolyse der Glykolsäure wird beispielsweise in konzentrierten Lösungen das Restion H^2COH fast vollständig zu Formaldehyd oxydiert und nur nebenbei entstehen auch Ameisensäure und Kohlendioxyd; bei steigender Verdünnung nimmt indessen die Menge des Formaldehyds ab, und es tritt Kohlenoxyd dafür auf, bis sich schliesslich ein Verhältnis $CO^2 : CO = 1 : 1$ ergiebt, so dass demnach der Säurerest $- COO.CH^2OH$ nach Abspaltung von CO^2 durch Oxydation vollständig in CO übergeht. Selbst die Einführung von Methoxyl an Stelle des Hydroxyls ändert nichts an der leichten Oxydierbarkeit des abgespaltenen, elektrolytischen Restes, wie die Elektrolyse von Methylglykolsäure zeigt.

Die α-Oxysäuren gehen ganz allgemein in konzentrierter Lösung gewöhnlich in Aldehyde oder Ketone über, bei stärkerer Verdünnung dagegen tritt weiterer Zerfall des Moleküls bis zu Kohlenoxyd ein.

Bei Dioxysäuren schreitet die Oxydation bis zum zweiten Hydroxyl vor, indem die zwischenliegende Gruppe — CHOH — entweder zu Kohlendioxyd oder Kohlenoxyd oxydiert wird.

Trotzdem die Oxysäuren zur Synthese sich als ungeeignet erwiesen haben, versuchten Miller und Hofer Gemische von Oxysäuren und gewöhnlichen fettsauren Salzen zu elektrolysieren, in der Hoffnung, dass sich die elektrolytischen Reste doch miteinander vereinigen möchten. So musste z. B. bei der Elektrolyse von glykolsaurem und essigsaurem Kalium Aethylalkohol entstehen im Sinne der folgenden Gleichung

$$<\begin{matrix}CH^3.COOK\\CH^2.OH.COOK\end{matrix} = 2K + 2CO^2 + CH^3.CH^2OH.$$

Um die Oxydation der Glykolsäure möglichst aufzuhalten, wurde das glykolsaure Salz an den negativen, das Acetat an den positiven Pol gebracht. Die Reaktion gelang so thatsächlich, doch waren die Mengen des gebildeten Alkohols nur unbedeutend [4]).

Noch nicht genügend durchforscht sind die β-Hydroxysäuren, welche bei der Elektrolyse meist unerquickliche Harze, nebst Gasen — Kohlenoxyd und ungesättigte Kohlenwasserstoffe — lieferten. Die Elektrolyse der Hydrakrylsäure gab fast nur Kohlendioxyd und Kohlenoxyd; β-Oxybuttersäure lieferte daneben ungesättigte Kohlen-

---

[1]) Brown u. Walker. Ann. Chem. 261. p. 108.

[2]) Dieselben, daselbst 274, p. 41.

[3]) v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 460.

[4]) v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 2427.

wasserstoffe, etwas Krotonaldehyd, und Phenyl-β-Milchsäure viel Benzaldehyd.

Miller und Hofer[1]) haben eine Reihe Synthesen von Fettsäuren bezw. Fettsäureestern dadurch ausgeführt, dass sie Gemische von Salzen der Fettsäuren und der Monoester von Dicarbonsäuren zur Elektrolyse brachten. Es erschien von vornherein selbstverständlich, die Pole durch Diaphragmen zu trennen, um die verseifende Einwirkung des an der Kathode auftretenden Alkalis auf den sich bildenden Ester zu verhindern. Dagegen musste erst eine Reihe von Versuchen die Entscheidung bringen, welche Anordnung der Elektrolyte die beste sei. Hierbei stellte es sich heraus, dass an den positiven Pol ein Gemisch der Salze der Fettsäuren und der Dicarbonsäuremonoester gebracht werden muss, wenn die günstigsten Ausbeuten an dem gewünschten Monocarbonsäureester erhalten werden sollen. An den negativen Pol das Estersalz zu bringen, verbot sich eigentlich schon wegen der verseifenden Wirkung des dort in grossen Mengen sich bildenden Aetzalkalis, so dass an diesen Pol die Lösung des fettsauren Salzes gebracht wurde. In der Folge zeigte sich jedoch, dass sich hier das fettsaure Salz mit grösstem Vorteile durch Kaliumcarbonat ersetzen liess, so dass man nur Kohlendioxyd einzuleiten brauchte.

So wurde durch Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumacetat und Kaliumäthylsuccinat, welches sich an der Anode befand, während Kaliumcarbonat die Kathode umgab, Buttersäureester bis zu 69% der Theorie gewonnen. Bei der Anwendung von propionsaurem, buttersaurem und isobuttersaurem Kalium mit Kaliumäthylsuccinat entstanden in derselben Weise die Ester der Valeriansäure, Capronsäure und Isobutylessigsäure. Andererseits wurden statt des Bernsteinsäuremonoäthylesters der Malonsäuremonoäthylester genommen; so lieferte denn Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat Propionsäureester: Kaliumäthylmalonat und propionsaures Kalium Buttersäureester; Kaliumäthylmalonat und buttersaures Kalium Valeriansäureester.

Endlich wurde versucht, auch anorganische Elemente und Reste wie Halogene, die Nitrogruppe etc. mit organischen Resten zu vereinigen. Aus Jodkalium und Kaliumpropionat konnte bei der Elektrolyse Jodäthyl entstehen:

$$\begin{array}{r|l} CH^3.CH^2. & COOK \\ J. & K \end{array} = 2K + CO^2 + CH^3.CH^2.J;$$

und in derselben Weise aus propionsaurem und salpetrigsaurem Natrium Nitroäthan. Die Reaktionen traten in der That ein, doch entstanden die Produkte bisher nur in sehr geringer Menge.

Gleich an dieser Stelle mag der Apparat beschrieben werden, dessen sich v. Miller und Hofer (l. c.) zu ihren Säureelektrolysen bedient haben (Fig. 279).

Der Apparat hat zwei Elektrodenräume aus Glas, welche mit Zu- und Abflussrohr für den Elektrolyten, der in kontinuierlichem Strome durchgeführt wird, und einem Ableitungsrohre für die entwickelten Gase versehen sind. Beide Hälften werden vermittelst einer festgekitteten Fassung unter Zwischenlegung von Pergamentpapier oder sonst einer

---

[1]) v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 2427.

porösen Scheidewand durch Zusammenschrauben befestigt. Die Elektroden bestehen aus spiralig aufgerolltem Platindraht von 0,8 mm Stärke, oder auch aus kleinen Platinblechen, die an einem längeren Platindrahte befestigt sind. Diese Zuleitungsdrähte gehen durch die Gasableitungsröhre und werden für den Fall, dass die Gase gesammelt werden sollen, noch durch ein angefügtes T-Rohr geführt; die Dichtung wird mit Kautschukstöpseln bewerkstelligt.

Tritt bei der Elektrolyse bedeutende Erwärmung auf, so kann der Apparat in ein Gefäss mit fliessendem Wasser eingehängt werden.

Die zu elektrolysierende Flüssigkeit befindet sich in einem Kugelhahntrichter, dessen Rohr mit dem unten mündenden Zuflussrohr einer Abteilung des Apparates durch einen Kautschukschlauch verbunden ist. Die Flüssigkeit wird also kontinuierlich an die betreffende Elektrode geführt und muss den Apparat von unten nach oben durchströmen. Sie fliesst durch das Abflussrohr, an welchem eine Glasröhre mit Kautschukschlauch und Schraubenquetschhahn zur Stromregulierung befestigt ist, in ein untergestelltes Gefäss.

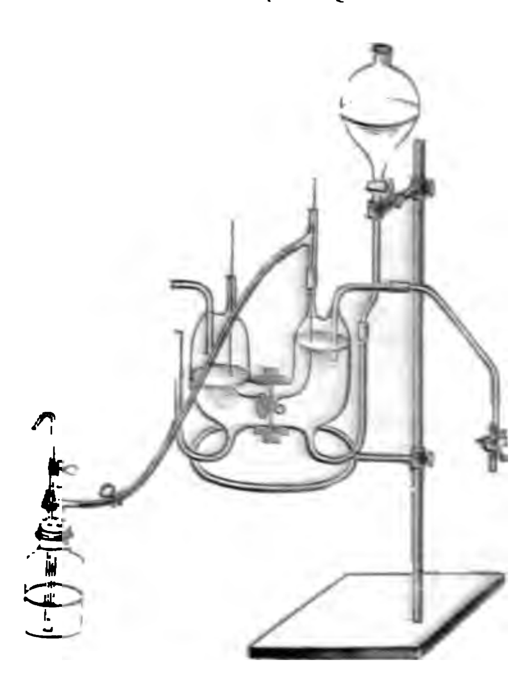


Fig. 279. Elektrolysierapparat von Hofer.

Zur Aufnahme der Gase dient ein Sammelgefäss aus einem Pulverglase, welches mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossen ist. In der einen Durchbohrung befindet sich ein T-Rohr, dessen Verbindung mit dem Elektrolysiergefässe aus der Figur ersichtlich ist.

In der zweiten Durchbohrung steckt eine weite Glasröhre, die bis auf den Boden des Gefässes reicht; in derselben lässt sich, durch ein Stück Kautschukschlauch abgedichtet, eine oben umgebogene Röhre auf- und abziehen. Diese Vorrichtung hat den Zweck, dem Drucke der Flüssigkeit im Kugelhahntrichter einen gleich grossen Wasserdruck in der Niveauröhre entgegenzusetzen. Das Wasser im Gassammler wird durch das Gas allmählich verdrängt und nimmt seinen Ausfluss durch die erwähnte Niveauröhre. Aus dem Gassammler lässt sich das Gas für die Vornahme einer Gasanalyse leicht in eine Hempelsche Bürette überführen, indem man deren Kapillarrohr an den vertikalen Arm des T-Rohres anschliesst und durch die Niveauröhre aus einem höher liegenden Reservoir Wasser eintreten lässt; der Strom wird hierbei ausgeschaltet, und die Verbindung des Gassammlers mit dem Zersetzungsapparate durch einen Quetschhahn abgesperrt.

Der Apparat wird folgendermassen verwendet: Soll die elektrolytische Zersetzung z. B. nur an einem Pole studiert werden, so wird der Elektrolyt in den Hahntrichter gegeben, die Niveauröhre des Gassammlers in die Höhe geschoben, und der betreffende Elektrodenraum des Apparates bei geöffnetem Abflussrohre gefüllt, bis aus diesem die Flüssigkeit auszulaufen beginnt. Der die andere Elektrode enthaltende Raum wird durch einen kleinen Trichter ebenfalls mit einem Teile der Elektrolysenflüssigkeit gefüllt; nun leitet man den Strom ein und reguliert am Quetschhahne den Ausfluss des Elektrolyten so, das derselbe tropfenweise erfolgt. Das Niveaurohr wird entsprechend der entwickelten Gasmenge und dem Sinken des Spiegels im Hahntrichter herabgeschoben, damit einerseits kein Uebertreten von Flüssigkeit in das Gasableitungsrohr, andererseits kein Austreten von Gas durch das Abflussrohr stattfindet. Die ablaufende Flüssigkeit wird dann nach Bedarf mehrere Male durch den Apparat geschickt.

Die Spannung variierte bei den verschiedenen Versuchen je nach der Konzentration; die Stromstärke betrug 1 Amp.; als Anode diente ein in wenigen Windungen spiralig gewundener 0,8 mm starker Platindraht, so dass eine hohe Stromdichte erzielt wurde.

Bunge[1]) hat die von Kolbe, Kekulé und Lassar-Cohn bereits studierten Zersetzungen von halogensubstituierten Säuren in der Weise wiederholt, dass er den an der Kathode entwickelten Wasserstoff durch Quecksilberoxyd oxydierte. Er verwandte dazu ein durch Pergamentpapier in zwei Abteilungen geteiltes Gefäss und brachte dann in den Anodenraum den Elektrolyten, in die Kathodenabteilung Quecksilberoxyd und Natriumbicarbonatlösung. Wässerige Lösungen von monochlor- und trichloressigsaurem Kalium entwickelten in alkalischer Lösung nur Kohlendioxyd, in saurer Lösung auch Chlor; ebenso verhielten sich die Lösungen von o-chlorbenzoësaurem und m-nitrobenzoësaurem Kalium, nur dass hier noch Sauerstoff erhalten wurde.

Ameisensäure, Methansäure, $H^2CO^2 = HCOOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Wasser, durch welches Kohlendioxyd geleitet wird[2]), sowie von Methyl- und Aethylschwefelsäure, Aethylenglykol, Glycerin, Mannit (cf. o.) und verschiedenen α-Oxycarbonsäuren (s. u.). Bringt man eine konzentrierte Oxalsäurelösung statt der Salpetersäure in ein Grove-Element, so entsteht ohne Kohlensäureentwickelung Ameisensäure[3]). Ameisensäure entsteht auch durch elektrische Funken in Atmosphären von Sauerstoff und Alkohol; von Wasserstoff und Kohlendioxyd; von Methan und Kohlendioxyd[4]). — Wird eine verdünnte Lösung von Ameisensäure elektrolysiert, so scheidet sich am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Sauerstoff und Kohlendioxyd ab[5]). Zahn erhielt bei der Elektrolyse von ameisensaurem Natrium in konzentrierter, wässeriger Lösung nur Wasserstoff an der Kathode und Kohlendioxyd an der Anode; der Sauerstoff wurde vollständig zur Verbrennung der Ameisensäure verbraucht (s. o.).

---

[1]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1892. 1, p. 690.

[2]) Klobukow, Journ. f. prakt. Ch. 2, 34, p. 126.

[3]) Roger, Zeitschr. f. Ch. 1870. p. 318. — Compt. rend. 69, p. 1374.

[4]) Wilde, Bull. Soc. chim. II. 5. p. 267.

[5]) Bourgoin, Compt. rend. 65. p. 892. — Bull. soc. chim. Nouv. sér. 9, p. 34. 301. 427; 10, p. 3. 206. — Compt. rend. 65. p. 1144. u. 67. p. 94.

Essigsäure, Aethansäure, $C^2H^4O^2 = CH^3.COOH$, bildet sich bei der Elektrolyse von Alkohol oder eines Gemisches von Alkohol und Salpetersäure [1]), von Aethylschwefelsäure sowie von Glycerin (s. d.) und beim Durchschlagen eines Funkens durch ein Gemisch von Alkoholdampf und Sauerstoff.

Wird eine konzentrierte Lösung von Kaliumacetat in Wasser der Elektrolyse unterworfen, so entweicht am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Kohlendioxyd und Aethan, daneben entstehen sekundär kleine Mengen von Methyläther und Methylacetat [2]); Bourgoin (l. c.) stellte auch Kohlenoxyd fest.

Bei der Elektrolyse nahezu gesättigter Lösungen von Natriumacetat bei 0° unter Anwendung geringer Stromdichten erzielte Jahn ein vollkommen sauerstofffreies Gas, welches nach der Entfernung von Kohlendioxyd nur Wasserstoff und Aethan enthielt.

Die elektrolytische Zersetzung einer Lösung von wasserfreiem Kaliumacetat in absolutem Alkohol erfolgt nach der Gleichung

$$2C^2H^3O^2K + 2C^2H^5OH = (C^2H^5)KCO^3 + 2C^2H^6 + H^2$$ [3]).

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumacetat treten am positiven Pole Kohlendioxyd, am negativen Methan, Wasserstoff und Kohle auf [4]).

Den Verlauf der Elektrolyse sehr verdünnter Kaliumacetatlösungen hat Murray [5]) studiert.

Eisessig wird durch starke Ströme zersetzt; es scheiden sich an der Anode grosse Mengen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd ab, während sich an der Kathode eine amorphe, verästelte Kohlenmasse absetzt [6]).

Bourgoin, welcher verdünnte Essigsäure elektrolysierte (l. c.), beobachtete an der Anode das Auftreten von Sauerstoff, wenig Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, sowie Spuren von Kohlenwasserstoffen.

Propionsäure, Propansäure, $C^3H^6O^2 = C^2H^5COOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Glycerin. — Elektrolysiert man eine konzentrierte, wässerige Lösung von propionsaurem Natrium mit Strömen niedriger Dichte, so entsteht Wasserstoff, Aethylen, Kohlendioxyd und in untergeordneten Mengen Butan, welches bei der Elektrolyse verdünnterer Lösungen gänzlich verschwindet [7]).

Eine ähnliche Beobachtung machte Bunge [8]).

Propionsäureäthylester, $C^5H^{10}O^2 = C^3H^5O^2(C^2H^5)$ [9]), entsteht in oben näher geschilderter Weise bei der Elektrolyse eines Gemisches von Kaliumäthylmalonat und Kaliumacetat in wässeriger Lösung unter Anwendung von Strömen von 1,7 bis 1,9 Amp. und 21 Volt. — Der Ester ist flüssig, siedet bei 98° und hat bei 0° das spez. Gew. 0,9139.

---

[1]) D'Almeida u. Dehérain, Compt. rend. 51, p. 214.
[2]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 69, p. 279.
[3]) Habermann, Monatsh. f. Ch. 7, p. 451.
[4]) Lassar, Ann. Chem. 251, p. 358.
[5]) Murray, Proc. chem. Soc. 1891, p. 134.
[6]) Tichanowitz, Bull. de St. Pétersbourg 4, p. 80. — Chem. Centralbl. 1861, p. 613.
[7]) Jahn, Pogg. Ann. Phys. Chem. 2, 37, p. 430.
[8]) Journ. d. russ. chem. Ges. 21, p. 551.
[9]) Miller und Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 2427.

n-Buttersäure, Butansäure, $C^4H^8O^2 = CH^3.CH^2.CH^2.CO^2H$, liefert, als Kaliumsalz in wässeriger Lösung elektrolysiert, wesentlich Propylen [1]).

Buttersäureäthylester, $C^6H^{12}O^2 = C^4H^7O^2.C^2H^5$ [2]), entsteht bei der Elektrolyse von Mischungen von Kaliumäthylmalonat und Kaliumpropionat bezw. von Kaliumacetat und Kaliumäthylsuccinat in wässeriger Lösung. Die Stromstärke betrage 2 bis 2,5 Amp., die Spannung 11 bis 12 Volt. — Der Ester ist flüssig; er siedet bei 119,9° und hat bei 18° das spez. Gew. 0,8978. — Dasselbe Resultat wie n-Buttersäure, Butansäure, liefert

Isobuttersäure, Methylpropansäure, $C^4H^8O^2 = (CH^3)^2.CH.CO^2H$, wenn ihr Kaliumsalz in wässeriger Lösung der Elektrolyse unterworfen wird [1]).

n-Valeriansäure, Pentansäure, $C^5H^{10}O^2 = CH^3(CH^2)^3CO^2H$, entsteht bei der Behandlung von Phenol mit Wechselströmen [3]).

Valeriansäureäthylester, $C^7H^{14}O^2 = C^5H^9O^2.C^2H^5$ [2]), wird durch Elektrolyse einer Mischung von Kaliumäthylmalonat und Kaliumbutyrat sowie von Natriumpropionat und Kaliumäthylsuccinat in wässeriger Lösung mit Strömen von 2,6 bezw. 1,8 Amp. und 13 bezw. 11 Volt gewonnen. — Der Ester ist flüssig, siedet unter 736,5 mm Druck bei 144,6° und hat bei 0° das spez. Gew. 0,894.

Isovaleriansäure, Isopropylessigsäure, 3 Methylbutansäure, $C^5H^{10}O^2 = (CH^3)^2.CH.CH^2.CO^2H$, wird, wenn man ihr Kaliumsalz in konzentrierter wässeriger Lösung der Einwirkung des Stromes unterwirft, in Wasserstoff, Kohlendioxyd, Diisobutyl, Isobutylen und etwas Isobutylisovalerianat(?) zersetzt [4]).

n-Capronsäure, Hexansäure, $C^6H^{12}O^2 = CH^3(CH^2)^4.CO^2H$, wird nach Drechsel bei der Elektrolyse mit Wechselströmen in eine Reihe von ein- und zweibasischen Säuren verwandelt; es fanden sich ausser bedeutenden Mengen regenerierter Capronsäure noch Oxycapronsäure, Valeriansäure, Buttersäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure [3]).

Capronsäureäthylester, $C^8H^{16}O^2 = C^6H^{11}O^2.C^2H^5$ [2]), entsteht bei der Elektrolyse der wässerigen Lösung einer Mischung von Kaliumäthylsuccinat und Kaliumbutyrat mit Strömen von 1,85 Amp. und 13 Volt. — Der Ester ist flüssig, siedet unter 738 mm Druck bei 166,9 bis 167,3° und hat bei 0° das spez. Gew. 0,8898.

Isobutylessigsäureäthylester, $C^8H^{16}O^2 = (CH^3)^2.CH.CH^2.CH^2.COOC^2H^5$ [2]), wird durch Elektrolyse einer Mischung von Kaliumäthylsuccinat und Kaliumisobutyrat mit Strömen von 1,7 bis 2,7 Amp. und 10 bis 15 Volt gewonnen. — Der Ester ist flüssig, siedet unter 737 mm Druck bei 160,4° und hat das spez. Gew. 0,887 bei 0°.

n-Heptylsäure, Oenanthsäure, Heptansäure, $C^7H^{14}O^2 = CH^3(CH^2)^5CO^2H$, wird nach Brasier und Gossleth (l. c.) durch den elektrischen Strom unter Bildung von Dihexyl zerlegt (s. o.).

---

[1]) Bunge, Journ. d. russ. chem. Ges. 21, p. 551.
[2]) v. Miller u. Hofer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, p. 2427.
[3]) Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. 29, p. 229.
[4]) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. 69, p. 259; cf. Tichanowitz l. c.

Pelargonsäure, Nonylsäure, Nonansäure, $C^9H^{18}O^2 = CH^3(CH^2)^7CO^2H$, liefert in derselben Weise Dioctyl (s. o.).

Monochloressigsäure, $C^2H^3ClO^2 = CH^2Cl.COOH$, wird durch den elektrischen Strom an der Anode zerlegt und zwar entsteht in alkalischer Lösung nur Kohlendioxyd, während in saurer Lösung ausserdem Chlor auftritt [1]).

Trichloressigsäure, $C^2HCl^3O^2 = CCl^3COOH$ [1]), zerfällt wie die vorige Säure; Elbs fand bei der Elektrolyse derselben Trichloressigsäuretrichlormethylester (?), $CCl^3 . CO^2 . CCl^3$ [2]).

Cyanessigsäure, $C^3NH^3O^2 = CH^2.CN.COOH$, entwickelt bei der Elektrolyse am positiven Pole viel Kohlendioxyd; die stark saure Anodenraumflüssigkeit giebt an Aether Aethylencyanür, $C^2H^4(CN)^2$, ab [3]).

Akrylsäure, Propensäure, $C^3H^4O^2 = CH^2 : CH . COOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Glycerin im vierfachen Gewichte Wasser durch einen Strom von 100 Volt Klemmenspannung und 2 bis 3 Amp. auf 56 qcm Gesamtelektrodenoberfläche, bei einer Stromdauer von 20 Minuten, wobei eine Temperaturerhöhung auf 75° beobachtet wurde [4]); sowie bei der Elektrolyse von Itaconsäure (s. d.), Citra- und Mesaconsäure.

Methylacrylsäure, Methylpropensäure, $C^4H^6O^2 = CH^2 : C(CH^3)CO^2H$, wird bei der Elektrolyse von Aethylkaliumdimethylmalonat erhalten [5]).

Glykolsäure, Aethanolsäure, $C^2H^4O^3 = OH . CH^2 . COOH$, entsteht aus Oxalsäure an der Kathode; sie lieferte bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes in konzentrierter Lösung (30 g Salz in 38 ccm Wasser) 90,4 bis 81,3% Kohlendioxyd, 1,0 bis 3,7% Sauerstoff und 5,6 bis 13,2% Kohlenoxyd, dazu im Anodenraume viel Formaldehyd und etwas Ameisensäure. Der Reaktionsverlauf wird durch folgende Gleichungen angedeutet [6]) (cf. o.).

$$1.\ 2CH^2OH - + O = 2H^2C:O + H^2O$$
$$2.\ 2CH^2OH - + 5O = 2CO^2 + 3H^2O$$
$$3.\ 2CH^2OH - + 3O = 2CO + 3H^2O.$$

Methylglykolsäure, Methoxylessigsäure, Methanoxyaethanolsäure, $C^3H^6O^3 = CH^3O . CH^2 . CO^2H$, giebt bei der Elektrolyse des Natriumsalzes (45 g Salz in 30 g Wasser) Kohlendioxyd, Formaldehyd, Ameisensäure und etwas Methylal [7]).

α-Oxypropionsäure, Propanolsäure, gewöhnliche, inaktive, Aethylidenmilchsäure, $C^3H^6O^3 = CH^3CH(OH)COOH$, giebt bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf die konzentrierte, wässerige Lösung ihres Kaliumsalzes Kohlendioxyd, Acetaldehyd und etwas Ameisensäure [6]) [8]); befand sich im Anodenraume etwas freies Alkali, so trat an Stelle von Acetaldehyd Aldol und Crotonaldehyd auf [6]).

---

1) Bunge, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1892, 1, p. 690.
2) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. 47, p. 104.
3) Moore, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 4, p. 519.
4) Voigt, Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, p. 108.
5) Brown u. Walker, Ann. Chem. 274, p. 56.
6) J. Moog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 467
7) Fraas, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 469.
8) Kolbe l. c.

Fleischmilchsäure, Paramilchsäure, Rechtsmilchsäure, $C^3H^6O^3$; eine neutrale Lösung des Natriumsalzes in Wasser (1 : 1) wird bei der elektrolytischen Behandlung zu Kohlendioxyd und Acetaldehyd zersetzt; bei Anwesenheit von etwas freiem Alkali ausserdem Aldol und Crotonaldehyd[1]).

Hydrakrylsäure, 3-Propanolsäure, $C^3H^6O^3 = OH.CH^2.CH^2.COOH$, wird bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, sowie von viel Harz zersetzt; nur wenig Ameisensäure entsteht ausserdem[1]).

α-Oxybuttersäure, 2-Butanolsäure, $C^4H^8O^3 = CH^3.CH^2.CH(OH)CO^2H$, liefert Kohlendioxyd, Propionaldehyd und etwas Ameisensäure, wenn man eine konzentrierte, wässerige Lösung (1 : 1,5) des Natriumsalzes elektrolysiert[1]).

β-Oxybuttersäure, 3-Butanolsäure, $C^4H^8O^3 = CH^3.CH(OH)CH^2.COOH$, gab bei der elektrolytischen Zersetzung ihres Natriumsalzes in Wasser (43,6 g Salz in 29,1 g Wasser) neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, ferner etwas Crotonaldehyd und Ameisensäure, sowie viel Harz[1]).

Oxyisobuttersäure, 2-Methyl-2-Propanolsäure, Butyllaktinsäure, Acetonsäure, Dimethyloxalsäure, $C^4H^8O^3 = (CH^3)^2.C(OH).COOH$, erhält man, wenn man eine Lösung von Glycerin in Wasser (1 : 4) mit Antimonchlorid versetzt und 10 Minuten lang der Einwirkung eines Stromes von 100 Volt Klemmenspannung und 2 bis 3 Amp. auf 56 qcm Gesamtelektrodenoberfläche aussetzt[2]).

Bei der elektrolytischen Zersetzung ihrer Kaliumsalzlösung entstand in konzentrierter Lösung (1 : 2) nur Kohlendioxyd (98%), in verdünnterer Lösung (1 : 10) ausserdem Kohlenoxyd; in beiden Fällen fand sich im Anodenraume Aceton.

Glycerinsäure, 2,3-Propandiolsäure, $C^3H^6O^4 = CH^2(OH).CH(OH).COOH$. Bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes entstehen je nach der Konzentration der Lösung wechselnde Mengen von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, sowie Formaldehyd und Ameisensäure[3]).

Oxalsäure, Aethandisäure, $C^2H^2O^4 + 2H^2O = COOH.COOH + 2H^2O$, entsteht bei der Behandlung von Phenol und Schwefelsäure mit Wechselströmen[4]). — Sie wird bei der Elektrolyse im Kathodenraume zu Glykolsäure reduziert[5]); bringt man sie in konzentrierter Lösung an Stelle von Salpetersäure in ein Grove-Element, so wird sie ohne Entwickelung von Kohlendioxyd in Ameisensäure übergeführt[6]). Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen ihres Kaliumsalzes wird sie vollständig in Wasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt. Das Kaliumsalz ihres Monoäthylesters liefert unter Einwirkung des Stromes Kohlendioxyd und Aethylen[7]).

[1]) Moog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 468.
[2]) Voigt, Zeitschr. f. angew. Ch. 1894, p. 108.
[3]) P[illegible]s, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 469.
[4]) Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. 29, p. 229.
[5]) Balbiano u. Alessi, Gazz. chim. ital. 12, p. 190.
[6]) Royer, Compt. rend. 69, p. 1374.
[7]) Brown u. Walker, Ann. Chem. 274, p. 70.

Malonsäure, Propandisäure, $C^3H^4O^4 = CH^2<\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}$, wird aus Phenol und Schwefelsäure unter dem Einflusse von Wechselströmen erzeugt [1]). Sie entwickelt bei der Elektrolyse ihres Kaliumsalzes fast nur Wasserstoff und Kohlenoxyd; unterwirft man dagegen das Kaliumsalz des Monomethylesters, $CH^2<\begin{smallmatrix}COOH\\COOC^2H^5\end{smallmatrix}$, der Einwirkung des Stromes, so entsteht Bernsteinsäureester [2]), $\begin{matrix}CH^2COOC^2H^5\\|\\CH^2COOC^2H^5\end{matrix}$; in derselben Weise werden aus den Aethylkaliumsalzen der alkylierten Malonsäure Alkylbernsteinsäuren gewonnen.

Zur Ausführung der letzteren Reaktion benutzten Brown und Walker einen Platintiegel von 4,8 cm Höhe und 4,3 cm Durchmesser, der zugleich als Kathode diente. Die Anode bestand aus einem schneckenförmig gewundenen, dicken Platindrahte, dessen Windungen etwa 1 cm von der Tiegelwand abstanden, wenn sie in die Lösung hineingesenkt waren. Der verhältnismässig sehr kleinen Anode entsprach eine grosse Stromdichte an derselben. Die Stromintensität betrug 3 bis 5 Amp. Der Tiegel wurde gekühlt. Als günstigste Konzentration ergab sich 1,5 bis 2 Teile Estersalz auf 1 Teil Wasser. Uebersteigt die Konzentration der Lösung diese Grenze, so wird die elektrische Leitfähigkeit unzweckmässig klein, und es tritt häufig ein unbequemes Schäumen ein. Die Menge und Beschaffenheit des Schaumes giebt ein Kriterium über den Gang der Elektrolyse. Anfangs sollen die aufsteigenden Gasbläschen einen feinen, rahmartigen Schaum hervorrufen, der bald an Menge zunimmt und gleichzeitig etwas gröber wird; später verschwindet der Schaum grösstenteils von dem mittleren Teile der Flüssigkeitsoberfläche, und daran erkennt man, dass die Elektrolyse beendet ist. Giesst man nun den Tiegelinhalt in ein Becherglas, so scheidet sich die Flüssigkeit alsbald in zwei Schichten. Das oben schwimmende Oel enthält den Ester, in der darunter befindlichen wässerigen Schicht befinden sich körnige Ausscheidungen von Kaliumcarbonat bezw. Bicarbonat. Man schüttelt mit Aether aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und destilliert das Lösungsmittel im Wasserbade ab. Ist die Elektrolyse gut verlaufen, so bleibt im Destillationskölbchen ein wasserhelles bezw. schwach gelb gefärbtes Oel, welches aus reinem Bernsteinsäurediäthylester besteht. 30 g Estersalz in 20 g Wasser liefert in ca. 75 Minuten 9,2 g. Bernsteinsäureester d. i. 60% der theoretischen Menge.

Einen unerwarteten Reaktionsverlauf nahm die Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Diäthylmalonsäure, welche in normaler Weise dabei hätte Tetraäthylbernsteinsäure liefern müssen. Aus 230 g Estersalz wurden 120 g eines ätherischen Produktes gewonnen, welches nach dem Fraktionieren ca. 40 g über 230° siedenden Rückstand gab; dieser lieferte dann weiter 18 g bei 170° unter 12 mm Quecksilber siedenden Anteil. Die Substanz erwies sich als neutraler Körper der Zusammensetzung $C^{14}H^{26}O^4$; sie hatte einen schwachen, ätherischen

[1]) Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. **29**, p. 229.
[2]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 111.

Geruch, war in Wasser unlöslich, mischte sich leicht mit Alkohol und Aether und besass bei 13,5° das spez. Gew. 1,0082 gegen Wasser von 4°.

Bei zehnstündigem Erhitzen im Einschmelzrohre mit dem gleichen Volum Bromwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. auf 110° wurde neben Bromäthyl vorzugsweise ein krystallinischer, bei 84,5° schmelzender Körper $C^{12}H^{20}O^{3}$ erhalten, dessen Entstehung die Gleichung

$$C^{14}H^{26}O^{4} + HBr = C^{12}H^{20}O^{3} + C^{2}H^{5}Br + H^{2}O$$

veranschaulicht. Derselbe ist in Wasser nicht, in Aether, kaltem Alkohol und Benzol mässig, in kaltem Ligroïn spärlich löslich, wird aber leicht von heissem Benzol und kochendem Ligroïn aufgenommen. Die Substanz ist neutral gegen die gewöhnlichen Indikatoren, und riecht, wenn sie erhitzt wird, dem Kampher täuschend ähnlich. Basen greifen dieselbe nicht oder nur spurenweise an; kochende, mässig starke Schwefelsäure verkohlt sie zum Teile, ohne sie im übrigen zu verändern.

Die Elektrolyse von Natriumdiäthylmalonsäureester giebt Acetylentetracarbonsäureester (s. d.).

Bernsteinsäure, 1,4-Butandisäure, Aethylenbernsteinsäure, $C^{4}H^{6}O^{4} = COOH.CH^{2}.CH^{2}COOH$, entsteht als Diäthylester, $(CH^{2})^{2}(COOC^{2}H^{5})^{2}$, aus Kaliumäthylmalonat in oben geschilderter Weise; sowie als Natriumsalz bei der Elektrolyse von fumarsaurem Natrium an der Kathode [1]; ferner bei der Einwirkung von Wechselströmen auf Phenol und Schwefelsäure [2].

Wird eine konzentrierte, wässerige Lösung von bernsteinsaurem Natrium der Einwirkung des Stromes ausgesetzt, so entwickelt sich am negativen Pole Wasserstoff, am positiven Sauerstoff, Kohlendioxyd und Aethylen, dem etwas Acetylen beigemischt ist [1], wenn etwas freies Alkali im Bade ist. Bei der Elektrolyse einer völlig neutralen Lösung treten nur Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd auf [3].

Durch elektrolytische Einwirkung auf das Kaliumsalz des Monoäthylesters entsteht Adipinsäurediäthylester [4].

n-Brenzweinsäure, Glutarsäure, Pentandisäure, $C^{5}H^{8}O^{4} = COOH.(CH^{2})^{3}.COOH$, wird aus Capronsäure unter der Einwirkung von Wechselströmen erzeugt (Drechsel).

Adipinsäure, Hexandisäure, $C^{6}H^{10}O^{4} = COOH(CH^{2})^{4}.COOH$, entsteht in der Form des Diäthylesters (Siedp. 240°) bei der Elektrolyse von monoäthylbernsteinestersaurem Kalium [4] mit einer Ausbeute von 35% der Theorie; v. Miller und Hofer erhielten 65% der Theorie, als sie in ihrem Apparate (S. 467) an beiden Polen eine Lösung von Kaliumäthylsuccinat elektrolysierten; die Ausbeute erreichte fast die Theorie, als sie Kaliumäthylsuccinatlösung nur an den positiven Pol brachten, während sie die Kathode mit Pottaschelösung umgaben [5]. Methylkaliumsuccinat wird durch den Strom in Adipinsäuredimethylester (beginnende Zersetzung bei 210°), $(CH^{2})^{4}(COOCH^{3})^{2}$, allerdings mit schlechter Ausbeute, übergeführt. Adipinsäure entsteht auch aus Capronsäure unter dem Einflusse von Wechselströmen.

[1] Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **131**, p. 79.
[2] Drechsel, Journ. f. prakt. Ch. **29**, p. 229.
[3] Bourgoin, Bull. soc. chim. Paris **21**, p. 1695.
[4] Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 117.
[5] Ber. d. deutsch. chem. Ges. **28**, p. 2429.

Symmetrische Dimethylbernsteinsäure, 2,3-Dimethylbutandisäure, $C^6H^{10}O^4 = COOH.CH.(CH^3).CH.(CH^3)COOH$, wird in zwei stereoisomeren Formen bei der Elektrolyse von Aethylkaliummethylmalonat gewonnen [1]). Zur Ausführung der Reaktion verwendet man als Elektrolyten eine Lösung von 150 g des Salzes in 100 g Wasser und verfährt im übrigen wie oben angegeben. Man erhält ca. 60 g reines, fast farbloses Oel, welches bei der Fraktionierung 34 g Dimethylbernsteinsäurediäthylester (Siedp. zwischen 200 und 220°) liefert. Durch Verseifen, fraktionierte Fällung des dadurch gewonnenen Kaliumsalzes und vielfaches Umkrystallisieren der einzelnen Niederschläge aus Wasser trennt man das Gemisch in

Fumaroïde (Para-) Säure, Isoadipinsäure, Hydropyrocinchonsäure, die schwer löslich ist und bei 193° schmilzt, und in

Maleïnoïde (Anti-) Säure, die von Wasser leicht aufgenommen wird und den Schmelzpunkt 123° zeigt.

Korksäure, Oktandisäure, $C^8H^{14}O^4 = COOH(CH^2)^6.COOH$, wird aus dem Kaliumsalze des Glutarsäuremonoäthylesters als Diäthylester, $(CH^2)^6(COOC^2H^5)^2$, in derselben Weise elektrolytisch gewonnen, wie es bei der Adipinsäure beschrieben ist [2]).

Nach vollendeter Einwirkung schwimmt auf der Oberfläche der wässerigen Schicht ein farbloses Oel, welches neben Korksäurediäthylester und Alkohol noch kleine Mengen von fremden Substanzen enthält. Den Alkohol entfernt man auf dem Wasserbade, die verschiedenen Verunreinigungen durch Gefrieren und schnelles Abpressen. Das Oel destilliert dann zwischen 265 und 275°. Die Ausbeute beträgt 72% der Theorie.

Das Aethylkaliumsalz der Korksäure, $(CH^2)^6 \!<\!{}^{COOK}_{COOC^2H^5}$, geht bei der Elektrolyse in den Diäthylester der n-Dodekandicarbonsäure, $(CH^2)^{12}(COOC^2H^5)^2$, über.

Tetramethylbernsteinsäure, Tetramethylbutandisäure, $C^8H^{14}O^4 = COOH.C(CH^3)^2.C(CH^3)^2.COOH$, wird als Diäthylester, $[C(CH^3)^2]^2.(COO.C^2H^5)^2$, durch Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Dimethylmalonsäure gewonnen.

s-Diäthylbernsteinsäure, Hexan-3,4-Dimethylsäure, $C^8H^{14}O^4 = COOH.CH(C^2H^5).CH(C^2H^5)COOH$, wird bei der Elektrolyse des Aethylkaliumsalzes der Aethylmalonsäure, $CH(C^2H^5) \!<\!{}^{COOK,}_{COOC^2H^5}$ als Diäthylester, $(CH.C^2H^5)^2(COOC^2H^5)^2$, in der bei Dimethylbernsteinsäure geschilderten Weise gewonnen [3]). Aus 150 g Estersalz erhält man 63 g eines ätherischen Produktes, welches beim Fraktionieren 40 g eines über 200° siedenden Oeles liefert. Durch Verseifen dieses Diäthylesters, Fällen des Kaliumsalzes mit Säure, Reinigen und Umkrystallisieren konnte auch hier die

Para-s-Diäthylbernsteinsäure (fumaroïde Form) in schwer löslichen Krystallen vom Schmelzpunkt 192° und die

Anti-s-Diäthylbernsteinsäure (maleïnoïde Form), die leicht

---

[1]) Brown u. Morris, Ann. Chem. **274**, p. 42.
[2]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **261**, p. 119.
[3]) Brown u. Walker, Ann. Chem. **274**, p. 45.

löslich in Wasser ist, nach dem Umkrystallisieren aus Wasser und Benzol in Krystallen vom Schmelzpunkt 130° isoliert werden.

Sebacinsäure, Fettsäure, Ipomsäure, $C^{10}H^{18}O^{4} = COOH(CH^{2})^{8}.COOH$, wird als Diäthylester, $(CH^{2})^{8}(COOC^{2}H^{5})^{2}$, durch Elektrolyse von adipinäthylestersaurem Kalium gewonnen[1]).

Die Elektrolyse liefert ein auf der Lösung schwimmendes, farbloses Oel; wenn man dasselbe einige Zeit auf 120° erhält, so verliert es kleine Mengen flüchtiger Nebenprodukte, behält aber einen nicht unangenehmen Fettgeruch, der beim Erkalten fast völlig verschwindet. Es destilliert bei 305°. Die Ausbeute beträgt 20% der Theorie.

n-Dodekandicarbonsäure, Tetradekandisäure, $C^{14}H^{26}O^{4} = COOH(CH^{2})^{12}.COOH$, wird als Diäthylester, $(CH^{2})^{12}(COOC^{2}H^{5})^{2}$, durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Korksäuremonoäthylesters (aus Ricinusöl) dargestellt[1]).

Das Produkt der Elektrolyse ist ein farbloses Oel, aus welchem auf dem Wasserbade der Alkohol vertrieben wird, worauf es nach dem Erkalten zu einer glänzenden Krystallmasse vom Schmelzpunkte 27° des Diäthylesters erstarrt. Die Ausbeute beträgt 25% der Theorie.

n-Dekahexandicarbonsäure, $C^{18}H^{34}O^{4} = COOH.(CH^{2})^{16}.COOH$, wurde in der Form des Diäthylesters, $(CH^{2})^{16}(COOC^{2}H^{5})^{2}$, durch Elektrolyse des Kaliumsalzes des Sebacinsäuremonoäthylesters, $(CH^{2})^{8}<\begin{matrix}COOK\\COOC^{2}H^{5}\end{matrix}$, dargestellt[2]). Dabei verlor der durch den kalten Elektrolyten geschickte Strom sogleich seine anfängliche Intensität, um nach einigen Augenblicken völlig aufzuhören. Das Verhalten rührte daher, dass der neue, synthetisch gebildete Ester bei gewöhnlicher Temperatur fest war und bei seinem Abscheiden die Anode überzog und dieselbe isolierte. Bei 50° fing der Strom wieder an zu fliessen. Nach vollendeter Elektrolyse erstarrte die auf der Oberfläche schwimmende Oelschicht zu einer weissen Krystallmasse, die einige Male mit Wasser gewaschen und auf Thontellern getrocknet wurde. Die den gesuchten Diäthylester vorstellenden Krystalle schmelzen bei 43°, sind in Wasser nicht, in Aether und kaltem Alkohol wenig, in heissem Alkohol erheblich mehr löslich und haben im geschmolzenen Zustande einen etwas unangenehmen Geruch.

Indem man den Ester langsam zu einer siedenden Lösung von alkoholischem Kali fliessen lässt, erhält man das Kaliumsalz der n-Dekahexandicarbonsäure, $(CH^{2})^{16}.(COOK)^{2}$, in glänzenden Nädelchen und aus diesem durch Säurezusatz die

n-Dekahexandicarbonsäure, $(CH^{2})^{16}.(COOH)^{2}$, in zarten, durchsichtigen Platten (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 118°, die sehr wenig in Aether löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

Die Alkalisalze der neuen Säure sind in Wasser löslich, ihre Lösung wird durch die neutralen Salze der übrigen Metalle gefällt; die Niederschläge sind voluminös und meist etwas gallertartig; das Lithiumsalz ist wenig, die übrigen Salze sind nicht löslich.

Die Ausbeute an n-Dekahexansäurediäthylester kann bis auf 40% der Theorie gesteigert werden, wenn die Reaktionstemperatur 40°

[1]) Brown u. Walker, Ann. Chem. 261, p. 121.
[2]) Dieselben, Ann. Chem. 261, p. 125.

nicht übersteigt[1]) und die Konzentration der Lösung eine möglichst grosse ist.

Die Reaktion verläuft indessen nicht nur in diesem Sinne; als Nebenprodukte werden noch Sebacinsäurediäthylester und der Aethylester einer ungesättigten Säure, $C^9H^{16}O^2 = CH^2:CH(CH^2)^6.COOH$, erhalten, welcher letztere seine Entstehung der folgenden Umsetzung verdankt:

$$2C^2H^5OOC(CH^2)^6.CH^2COO = C^2H^5OOC(CH^2)^6.CH:CH^2 + C^2H^5OOC(CH^2)^6.CH^2.CH^2CO^2H + CO^2.$$

Die ungesättigte Säure ist ein Oel vom spez. Gew. 0,924 bei 15,5°/4°; sie ist wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich[1]).

Fumarsäure, Butendisäure, $C^4H^4O^4 = COOH.HC:CH.COOH$, liefert bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes in konzentrierter, wässeriger Lösung an der Anode Acetylen und Kohlendioxyd, wozu sich später noch Sauerstoff gesellt, während der an der Kathode auftretende, nascierende Wasserstoff die Bildung von Bernsteinsäure veranlasst[2]).

Unterwirft man eine konzentrierte, farblose Lösung von Aethylkaliumfumarat der Einwirkung des elektrischen Stromes, so wird dieselbe nach und nach gelb, doch scheidet sich auch nach längerer Zeit nichts ab. Extrahiert man sie nach der Elektrolyse mit Aether, so hinterbleibt eine geringe Menge einer viscösen Flüssigkeit, welche langsam Brom absorbiert; das entstehende Produkt giebt schon bei Zimmertemperatur Bromwasserstoff ab[3]).

Maleïnsäure, $C^4H^4O^4 = \begin{matrix} COOH.C.H \\ \vdots \\ COOH.C.H \end{matrix}$, verhält sich bei der Elektrolyse genau wie die Fumarsäure (s. d.).

Brommaleïnsäure, $C^4H^3BrO^4$, zerfällt bei der elektrolytischen Einwirkung im Sinne folgender Gleichung[2]):

$$C^4HBrNa^2O^4 + H^2O = HBr + 4CO + Na^2O + H^2.$$

Itaconsäure, $C^5H^6O^4$, liefert bei der Elektrolyse Kohlendioxyd, s-Allylen, $CH^2:C:CH^2$(?), Acrylsäure und Mesaconsäure[4]).

Citraconsäure, $C^5H^6O^4$, giebt bei der Elektrolyse ihres Kaliumsalzes Kohlendioxyd, Allylen, Acrylsäure und Mesaconsäure[4]). Ihr Aethylkaliumsalz ergab dabei kein Resultat[3]).

Mesaconsäure, $C^5H^6O^4$, entsteht bei der Einwirkung des Stromes auf Lösungen von itacon- und citraconsaurem Kalium. — Wird ihr Kaliumsalz in konzentrierter Lösung der Elektrolyse unterworfen, so entsteht Kohlendioxyd, Allylen, Acrylsäure (und Itaconsäure?)[4]).

Kampfersäure, $C^{10}H^{16}O^4 = \begin{matrix} CH^2.C(CH^3).COOH \\ \vdots \\ CH^2C(C^3H^7).COOH \end{matrix}$. Die Anwendung der Reaktion von Brown und Walker war für die Kampfersäure

[1]) Brown u. Walker, Ann. Chem. 274, p. 61.
[2]) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 131, p. 85.
[3]) Brown u. Walker, Ann. Chem. 274, p. 64.
[4]) Aarland, Journ. f. prakt. Ch. N. F. 6, p. 256.

besonders interessant, weil sie deren von Friedel [1]) angezweifelte, zweibasische Natur in sicherer Weise bewies [2]).

Das Natrium-o-Aethylcampforat lieferte, in konzentrierter, wässeriger Lösung der Stromwirkung ausgesetzt, neben Kohlendioxyd zwei Ester, die durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden konnten. Der eine, bei 212 bis 213° siedende, lieferte bei der Verseifung mit Kali die einbasische, kampfolytische Säure, $C^8H^{13}COOH$; der zweite Ester dagegen ergab eine zweibasische Säure, die kampfotetische Säure, $C^{16}H^{28}(COOH)^2$. Die

Kampfolytische Säure, Kampfolytsäure, $C^8H^{13}COOH$, bildet ein bei 240 bis 242° siedendes Oel vom spez. Gew. 1,017; es ist linksdrehend und zwar ist $\alpha_D = -5°$; ihre Salze sind in Wasser löslich. Sie ist ungesättigt, denn sie addiert Brom und bildet das

Dibromid, $C^8H^{13}Br^2COOH$, welches unter der Einwirkung von kaltem Ammoniak oder kalter Sodalösung nach der Gleichung

$$C^8H^{13}Br^2COONa = C^8H^{13}Br + CO^2 + NaBr$$

zerfällt unter Bildung des terpentinölartig riechenden, für sich nicht unzersetzt destillierenden, gebromten Kohlenwasserstoffs, $C^8H^{13}Br$, der sich mit weiteren Mengen Brom verbinden kann.

Der Aethylester, $C^8H^{13}COOC^2H^5$, ist ein bei 212 bis 213° siedendes Oel, welches die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ablenkt, und zwar ist $\alpha_D = + 5,04°$. Er bildet ebenfalls ein Dibromid, welches sich wie das oben beschriebene verhält.

Die Kampfotetsäure, kampfotetische Säure, $C^{16}H^{28}(COOH)^2$, bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 132°, ist mit Wasserdampf flüchtig und lässt sich unzersetzt destillieren. Die meist krystallisierenden Salze sind mässig löslich bis unlöslich.

Der Aethylester, $C^{16}H^{28}(COOC^2H^5)^2$, siedet unter 15 mm Druck bei 135 bis 140°; er ist rechtsdrehend und zwar $\alpha_D = + 30,6°$. Man verseift ihn mit Bromwasserstoffsäure.

Aepfelsäure, Butanoldisäure, $C^4H^6O^5 = COOH.CH^2.CH(OH)COOH$, entsteht bei der Elektrolyse von Oxymaleïnsäure [3]). — Wird eine konzentrierte Lösung von äpfelsaurem Natrium in Wasser (1 : 1) der Einwirkung des Stromes unterworfen, so entstehen Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Acetaldehyd und etwas Crotonaldehyd [3]) [4]).

Weinsäure, $C^4H^6O^6 = COOH.CHOH.CHOH.COOH$. Bei der Elektrolyse von Kaliumtartrat entstehen nach Bourgoin [5]) wesentlich Kohlendioxyd und Essigsäure neben geringen Mengen von Kohlenoxyd, Sauerstoff und Aethan. Dagegen erhielt Moog aus konzentrierter Lösung 59,8 bis 56% Kohlendioxyd, 21 bis 14% Sauerstoff und 15,6 bis 27% Kohlenoxyd, ausserdem im Anodenraume etwas Formaldehyd und Ameisensäure, sowie Monokaliumtartrat. Essigsäure und Aethylen(?) wurden nicht erhalten.

---

[1]) Friedel, Compt. rend. 118, p. 825.
[2]) Walker, Journ. chem. Soc. 1893, 1, p. 495.
[3]) Bourgoin, Bull. soc. chim. Paris 9, p. 427.
[4]) Fraas, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 470.
[5]) Bourgoin, Bull. soc. chim. Paris 11, p. 405; cf. Kekulé, Ann. Chem. Pharm. 131, p. 88.

Traubensäure, $C^4H^6O^6 + H^2O = COOH.CHOH.CHOH.COOH + H^2O$, lieferte bei der Elektrolyse des Natronsalzes in Wasser (1 : 3) Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sauerstoff und Spuren eines Aldehyds.

Methantricarbonsäure, Methenyltricarbonsäure, Formyltricarbonsäure, Propandisäure-Methylsäure, $C^4H^4O^6 = CH(COOH)^3$. Der Aethylester derselben, $CH(COOC^2H^5)^3$, oder vielmehr dessen Natriumverbindung wird durch elektrolytische Einwirkung in Aethanhexacarbonsäureester, $C^2(COOC^2H^5)^6$, übergeführt, während sekundär Natriumbicarbonat und Malonsäureester entstehen, so dass man den Vorgang in folgende Gleichungen zusammenfassen kann [1]):

$$C^{10}H^{15}NaO^6 + H^2O = C^{10}H^{16}O^6 + NaOH,$$

$$C^{10}H^{16}O^6 + NaOH = CH^2(COO.C^2H^5)^2 + 2C^2H^6O + NaHCO^3.$$

Citronensäure, 3-Pentanoldisäure-3-Methylsäure, $C^6H^8O^7 + H^2O = COOH.CH^2.C(OH).COOH.CH^2.COOH + H^2O$, wird unter der Einwirkung des elektrischen Stromes an der Anode vollkommen verbrannt.

s-Aethantetracarbonsäure, Acetylentetracarbonsäure, Butandisäure-2.3-Dimethylsäure, $C^6H^6O^8 = (COOH)^2.CH.CH.(COOH)^2$, wird als Tetrathylester, $C^2H^4(COO.C^2H^5)^4$, durch Elektrolyse einer alkoholischen Lösung von Natriumdiäthylmalonsäureester gewonnen. Zu dem Ende wird die elektrolysierte Lösung mit Essigsäure neutralisiert, und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Man gewinnt so ein Oel, das zum grösseren Teile aus Malonsäureester, zum anderen aus dem Acetylentetracarbonsäuretetrathylester besteht, der in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 73° krystallisiert [2]).

Aethanhexacarbonsäure, $C^8H^6O^{12} = C^2(COOH)^6$, entsteht als Hexaäthylester, $C^2(COO.C^2H^5)^6$, bei der Elektrolyse der Natriumverbindung des Methantricarbonsäureesters, $CH(COOC^2H^5)^3$, neben Malonsäureester und Natriumbicarbonat, die sekundär gebildet werden, wie folgende Gleichungen andeuten [2]):

$$\text{I. } C^{10}H^{15}NaO^6 + H^2O = C^{10}H^{16}O^6 + NaOH.$$

$$\text{II. } C^{10}H^{16}O^6 + NaOH = CH^2(COOC^2H^5)^2 + C^2H^6O + NaHCO^3.$$

Thioessigsäure, Thiacetsäure, Aethanthiolsäure, $C^2H^4OS = CH^3COSH$, giebt bei der Elektrolyse Acetyldisulfid, $C^4H^6S^2O^2 = CH^3CO.S.S.CO.CH^3$ [3]).

Schwefelkohlenstoff, CS^2, kann mittelst des Lichtbogens aus Kohle und Schwefel oder Pyrit gewonnen werden [4]).

Unter dem Einflusse des elektrischen Stromes erfährt das Schwefeldisulfid Zersetzungen: Despreets [5]) erhielt dabei „Diamantpulver", während Tichanowitz [6]) eine Zersetzung nicht herbeiführen konnte.

---

[1]) Mulliken. Amer. chem. Journ. 5, p. 523.
[2]) Mulliken, Amer. chem. Journ. 15. p. 523; cf. Bischoff u. Rach. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, p. 2781.
[3]) Bunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, p. 297.
[4]) S. dieses Handbuch p. 297.
[5]) Compt. rend. 1849, 49; s. auch Hofmann u. Buff. Ann. Ch. Ph. 113. p. 129.
[6]) Bull. de St. Pétersb. 4, p. 80. — Chem. Centralbl. 1861. p. 613.

Unterwirft man destilliertes Wasser, dem Schwefelkohlenstoff zugesetzt ist, der Elektrolyse, so entstehen, wie Becquerel fand [1]), am positiven Pole Kohlenoxyd und Schwefelsäure, an der negativen Elektrode Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Aldehyde und Ketone.

Formaldehyd, Ameisensäurealdehyd, Methanal, $CH^2O = H.COH$, entsteht bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemenge von Methan und Sauerstoff [2]); sowie bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen der Alkalisalze von Glykolsäure, Methylglykolsäure, Glycerinsäure und Weinsäure [3]).

Formaldehyd ist ein Gas, welches sich zu einer bei — 21° siedenden Flüssigkeit verdichten lässt; es wird von Wasser leicht aufgenommen und zeigt grosse Neigung zur Polymerisation. Die dadurch entstehenden Produkte sind zum Teil von Wichtigkeit für die Synthese von Zuckerarten, sowie für die Ansichten über die ersten Assimilationsprodukte der Pflanzen geworden. Ein solcher polymerer Formaldehyd ist

Das Trioxymethylen, $C^3H^6O^3$, ein fester Körper, welcher u. a. bei der Elektrolyse von mit verdünnter Schwefelsäure angesäuertem, wässerigem Glycerin [4]) [5]) und von Methylschwefelsäure entsteht. Auch er vermag sich noch zu polymerisieren unter Bildung von

Polymerem Trioxymethylen, $(C^3H^6O^3)^2$, einem gelbbraunen Sirupe, der ebenfalls durch Elektrolyse von Glycerin gewonnen werden kann.

Methylal, Methylendimethyläther, $C^3H^8O^2 = CH^2(OCH^3)^2$, entsteht bei der Elektrolyse von methylglycolsaurem Natrium [3]), sowie, wenn man den Strom von vier Bunsen-Elementen durch ein Gemisch von 100 Teilen Holzgeist und 5 Teilen verdünnter Schwefelsäure $(1 + 4 H^2O)$ leitet [4]). — Das Methylal ist eine bei 42° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8551 bei 17°.

Acetaldehyd, Essigsäurealdehyd, Aethanal, $C^2H^4O = CH^3CHO$, wird gebildet, wenn man mit Schwefelsäure angesäuerten Alkohol oder eine Lösung von Natriumäthylat in Alkohol [6]) [7]) der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft; ebenso [3]) bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von milchsaurem oder von äpfelsaurem Alkali, sowie von Chloral [8]).

Der Acetaldehyd ist eine erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedpunkt 20,8° und dem spez. Gew. 0,80092 bei 0°. Er neigt ebenfalls zur Polymerisation und zur Kondensation (s. unten Crotonaldehyd).

Chloral, Trichloracetaldehyd, CCl^3COH, wird von der chemischen Fabrik vormals Schering elektrolytisch hergestellt. Der Elektroly-

---

[1]) Compt. rend. 56, p. 237.
[2]) Maquenne. Bull. soc. chim. Paris 37, p. 298.
[3]) Miller u. Hofer. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 467.
[4]) Renard. Ann. chim. phys. 5, 17, p. 303.
[5]) Bartoli u. Papasogli. Gazz. chim. ital. 13, p. 287.
[6]) Jaillard. Compt. rend. 58, p. 1203.
[7]) Habermann. Monatsh. f. Chem. 7, p. 529.
[8]) Tommasi. Bull. soc. chim. Paris 1885. 45. p. 144.

seur bildet einen Destillierkessel, welcher ein Diaphragma besitzt und mit einer heissen konzentrierten Lösung von Chlorkalium gefüllt ist. Als Kathode dient eine Kupferelektrode, als Anode eine bewegliche Kohleelektrode, die zum Rühren dient. Zu dieser Abteilung giebt man nach und nach Alkohol und arbeitet bei einer Temperatur von 100°. Das entwickelte Chlor reagiert auf den Alkohol, wobei auch Salzsäure gebildet wird, die in dem Kathodenraum Kalihydrat zu neutralisieren hat. Nach beendeter Chlorierung destilliert man ab, sättigt das Destillationsprodukt mit Salz und scheidet dadurch das Chloral ab.

1 Pferdekraftstunde liefert 50 g Chloral.

Auch aus Glucose, Stärke und Zucker kann auf diese Weise Chloral gewonnen werden [1]).

Das Chloral ist eine bei 97,7° siedende Flüssigkeit von 1,54175 spez. Gewichte bei 0°; es bildet mit Wasser das Chloralhydrat und mit Alkohol in ähnlicher Weise ein Chloralalkoholat. Alkalien in konzentrierter, wässeriger Lösung spalten es in Kaliumformiat und Chloroform (Chloral-Chloroform). Bei der Elektrolyse seiner Lösung wird das Chlor vollständig durch Wasserstoff ersetzt und so das Chloral. CCl^3COH. in Aldehyd, CH^3COH, übergeführt (s. o.).

Propionaldehyd, Propanal. $C^3H^6O = C^2H^5CHO$, entsteht bei der Elektrolyse einer konzentrierten Lösung von oxybuttersaurem Alkali [2]). — Es ist eine erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedp. 48,8° und dem spez. Gew. 0,8074.

Dichlorpropionaldehyd. $C^2H^3Cl^2.CHO$. findet sich unter den elektrolytischen Zersetzungsprodukten von wässerigem Glycerin, wenn dasselbe mit Antimontrichlorid versetzt und der Einwirkung eines Stromes von 100 Volt Klemmenspannung ausgesetzt wird [3]).

Acroleïn, Acrylaldehyd. Propenal, $C^3H^4O = CH^2:CH.CHO$, entsteht unter denselben Bedingungen wie Dichlorpropionaldehyd. — Es ist eine äusserst heftig riechende, zu Thränen reizende Flüssigkeit vom Siedp. 52,4°.

α-Crotonaldehyd, 2-Butenal. $C^4H^6O = CH^3.CH:CH.CHO$. ein Kondensationsprodukt des Acetaldehyds, wird bei der Elektrolyse konzentrierter Alkalisalzlösungen von Milchsäure, Fleischmilchsäure, β-Oxybuttersäure und Aepfelsäure gebildet [2]).

Es stellt eine anfangs obstartig, später höchst stechend riechende Flüssigkeit vom Siedp. 104 bis 105° und dem spez. Gew. 1,033 dar.

β-Oxybutyraldehyd. Aldol. 3-Butanolal. $C^4H^8O^2 = CH^3.CH(OH).CH^2.CHO$. wird bei der elektrolytischen Behandlung einer konzentrierten Lösung von gewöhnlicher und von Fleischmilchsäure gebildet [2]). — Es stellt einen zähen Sirup vom spez. Gew. 1,1208 bei 0° dar, der bei 20 mm Druck zwischen 90° und 105° destilliert. Er zerfällt bei 135° in Wasser und Crotonaldehyd, wobei gleichzeitig Acetaldehyd und Polyacetaldehyd gebildet werden.

Dimethylketon. Aceton. Propanon. $C^3H^6O = CH^3COCH^3$. wird elektrolytisch bei der Einwirkung des Stromes auf eine konzentrierte Lösung von oxyisobuttersaurem Alkali gebildet [4]). — Es

[1]) Lum. électr. 1894. 52. p. 226. — Elektroch. Zeitschr. I. p. 70.
[2]) J. Moog, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. p. 468.
[3]) Voigt. Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. p. 108.
[4]) J. Moog. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. p. 468.

ist eine eigenartig riechende Flüssigkeit vom Siedp. 56,3° und dem spez. Gew. 0,81858 bei 0°/4°.

Acetylaceton, 2,4-Pentandion, $C^5H^8O^2 = CH^3.CO.CH^2.CO.CH^3$. Wird eine Lösung von Acetylaceton in Alkohol der Elektrolyse unterworfen, so scheiden sich nach und nach weisse Schüppchen aus, die ab und zu aus der Flüssigkeit entfernt werden. Dieselben werden nach dem Umkrystallisieren aus Benzol in Form farbloser Würfel erhalten, die bei 191,2° schmelzen und das

Tetracetyläthan, $C^{10}H^{14}O^4 = (C^2H^3O)^2.CH.CH(C^2H^3O)^2$, vorstellen. Dasselbe verhält sich wie eine schwache Säure, es löst sich rasch in alkalischen Hydroxyden, langsamer in den Carbonaten und wird durch stärkere Säuren unverändert niedergeschlagen. Wird seine Lösung in Eisessig mit Ammonacetatlösung und danach mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so entsteht unter Austritt von Wasser 1,4-Dimethyl-, 2,3-Diacetylpyrrol. Wird Tetracetyläthan in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die Lösung nach ca. 10 Minuten in kaltes Wasser gegossen, so erhält man unter Abspaltung von Wasser quantitativ 1,4-Dimethyl-, 2,3-Diacetylfurfuran in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 63°.

Stickstoffhaltige Verbindungen.

Harnstoff, Carbamid, $CON^2H^4 = CO<{NH^2 \atop NH^2}$, erhielt Drechsel[1]) bei der Elektrolyse von carbaminsaurem Ammonium unter Anwendung von Wechselströmen. Die Reaktion wird dadurch erklärt, dass das Carbamat abwechselnde Oxydationen und Reduktionen erfährt, etwa im Sinne folgender Gleichungen:

$$\text{I. } NH^2.CO.O.NH^4 + O = NH^2.CO.O.NH^2 + H^2O$$

$$\text{II. } NH^2CO.O.NH^2 + H^2 = NH^2.CO.NH^2 + H^2O$$ [2]).

Cyanwasserstoff, Formonitril, Blausäure, Methannitril, HCN, entsteht aus Cyan und Wasserstoff, sowie aus Methan und Stickstoff unter dem Einflusse der dunkeln, elektrischen Entladung[3]) [4]); ferner beim Durchschlagen von Induktionsfunken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff[5]); ebenso aus Stickstoff und Benzol, Ammoniak und Aetherdampf etc.[6]).

---

[1]) Drechsel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, p. 2436.

[2]) Wie hieraus ersichtlich, können auch Wechselströme zu elektrolytischen Versuchen herangezogen werden; allerdings darf der Wechsel der Stromrichtung kein zu schneller sein, soll eine Zersetzung des Elektrolyten eintreten. Chappuis und Manoeuvrier fanden, dass Wechselströme von 2,5 Amp., die in einer Lösung von Kupfersulfat keinerlei Zersetzungen einleiteten, in saurem Wasser reichlich Knallgas entwickelten. Bei kleineren Elektroden, also grösserer Stromdichte, wurde auch das Kupfersulfat zersetzt, woraus man erkennt, dass es einen Grenzwert der Stromdichte giebt, bei welchem Zersetzung des Elektrolyten und Rückbildung der Verbindung gleich schnell erfolgt. Bei grösserer Stromdichte wird die Rückbildung aufgehalten, so dass die Zersetzungserscheinungen hervortreten.

[3]) Boillot, Jahresb. d. Chem. 1873, p. 293.

[4]) Figuier, Bull. Soc. chim. Paris **46**. p. 61.

[5]) Berthelot. Ann. Chem. **150**, p. 60.

[6]) Perkin. Jahresb. d. Chem. 1870, p. 399.

Wird konzentrierte Blausäure mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt und der Einwirkung des Stromes unterworfen, so zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ammoniak [1]).

Cyankalium oxydiert sich an der Anode zu Kaliumcyanat [1]).

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, $4KCN.Fe(CN)^2 + 3H^2O$, wird durch Elektrolyse zunächst in Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, $3KCN.Fe(CN)^3$, übergeführt; bei weiterer Einwirkung zerfällt dieses dann in Berlinerblau, Cyankalium, Cyan und Ferrocyankalium [1]) [2]).

Um Cyanide und Ferrocyanide darzustellen, will Readman [3]) ein Gemisch der Oxyde und Carbonate der Alkalien und Erdalkalien mit kohlenstoffhaltigem Materiale bezw. von Eisen und Kohlenmaterial elektrisch erhitzen und darauf Stickstoff oder Generatorgase wirken lassen. Er bedient sich zur Ausführung des Verfahrens des in Fig. 280 abgebildeten Apparates. Der Heizraum A befindet sich in einem Eisencylinder B, welcher mit einer Chamottefütterung C und einer Ausfütterung von Kohle D versehen ist. Auf dem Deckel E sind die Fülltrichter K und eine mit Porzellan- und Asbestisolation F versehene Oeffnung für den Kohlestab G angebracht. Die unteren Enden der Fülltrichter stehen mit den zum Einleiten von Stickstoff oder Generatorgas bestimmten Röhren H in Verbindung. Der Kohlestab M wird durch die Bodenplatte P in den Tiegel geführt.

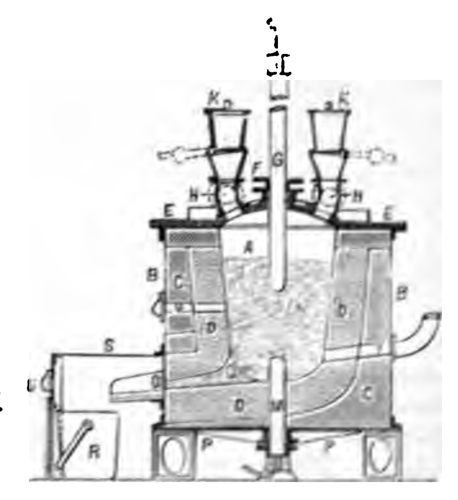


Fig. 280.
Apparat zur Darstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden.

Die fertige Schmelze fliesst bei Q aus und in den Behälter R, die beide, um den Zutritt der Luft zu verhindern, durch das Gehäuse S gedeckt sind, welches mit Schaulöchern U versehen ist.

Auch der Tiegel hat ein Schauloch U; aus T entweichen die Abgase.

Um Pariserblau, Berlinerblau, Berlinergrün darzustellen, fällt Goebel [4]) eine Lösung von Ferrocyankalium mit Ferrosalzlösungen. Den Niederschlag verteilt er in Wasser und bringt die Aufschwemmung in den Anodenraum eines elektrolytischen Zersetzungsgefässes, das mit 1 bis 20% einer Mineralsäure enthaltendem Wasser gefüllt ist. Unter der Einwirkung des Stromes erhält er verschiedene Farbennüancen, namentlich ein sehr schönes Blau. Man unterbricht die Elektrolyse, sobald das Filtrat einer Probe einen rötlich-violetten Schein zeigt.

---

1) Schlagdenhauffen, Journ. [illegible] Chem. 1863, p. [illegible]
2) Schönbein, Journ. f. prakt. Ch. [illegible], p. 145.
3) Engl. Pat. Nr. 9621 von 1894.
4) Engl. Pat. Nr. 14 [illegible] von 1898.

Lässt man den Strom noch länger einwirken, so erhält man ein dunkles Grün.

Um den Wasserstoff unschädlich zu machen, dienen Zusätze von Mangansuperoxyd oder organischen Verbindungen.

Nitroprussidnatrium, $Fe(CN)^5(NO)Na^2 + 2H^2O$, wird in verdünnter Lösung durch den Strom unter Abscheidung von Eisen und Bildung von Ammoniak zerlegt; am positiven Pole scheidet sich dabei Berliner Blau, Stickstoff, Sauerstoff und nach längerer Zeit auch Stickoxyd ab. In konzentrierter Lösung wird viel Ammoniak an der Kathode, viel Stickoxyd an der Anode gebildet [1]).

2. Aromatische Verbindungen.

Benzol, Phen, Benzen, C^6H^6. Lässt man durch flüssiges Benzol Induktionsfunken überspringen, so entweicht ein Gas, welches 42 bis 43 % Acetylen und 57 bis 58 % Wasserstoff enthält [2]). Die Elektrolyse einer alkoholischen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Benzol liefert Hydrochinon [3]), $C^6H^4(OH)^2$, nicht, wie Renard [4]) annahm, Isobenzoglykol, $C^6H^6(OH)^2$. Das fanden Gattermann und Friedrichs [3]) auf folgende Weise: Sie lösten 20 ccm Benzol in 65 ccm Alkohol, welcher mit 15 ccm eines gleichvolumigen Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Wasser versetzt war und leiteten dadurch zwei Tage lang einen Accumulatorenstrom, welcher 6 Volt Spannung besass. Aus dem braun gefärbten Reaktionsgemische wurde der Alkohol und das Benzol auf dem Wasserbade verjagt; der nicht flüchtige Rückstand nach dem Verdünnen mit Wasser von harzigen Produkten durch Filtration befreit und bis zur Entfärbung mit Tierkohle gekocht. Die filtrierte Lösung wurde dann mit Kochsalz gesättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Abdestillieren des Aethers einen halbfesten Rückstand, der nach dem Trocknen etc. als Hydrochinon sich charakterisieren liess.

Die Ueberführung des Benzols in p-Dioxybenzol ist freilich keine glatte, denn aus 20 ccm Benzol wurden im günstigsten Falle ca. 2 g rohes Hydrochinon erhalten.

Toluol, Methylbenzol, Methylphen, $C^7H^8 = C^6H^5CH^3$. Lässt man durch flüssiges Toluol Induktionsfunken durchschlagen, so entweicht ein Gas, welches 23 bis 24 % Acetylen und 76 bis 77 % Wasserstoff enthält [5]); bei der Elektrolyse einer alkoholischen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Toluol entstehen Benzaldehyd und Phenose, $C^6H^6(OH)^6$ [6]).

Von allen Klassen der aromatischen Verbindungen sind die Nitrokörper am eingehendsten untersucht, und das ist erklärlich, wenn man an die Wichtigkeit derselben resp. ihrer Reduktionsprodukte denkt, und wenn man sich vor Augen führt, dass die Elektrolyse derselben infolge

[1]) Weith, Jahresber. f. Chem. 1863, p. 306.
[2]) Destrem, Bull. Soc. chim. Paris 42, p. 267.
[3]) Gattermann u. Friedrichs, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27. p. 1942.
[4]) Renard, Compt. rend. 1880; 91, I, 175.
[5]) Destrem, Bull. Soc. chim. Paris 42, p. 267.
[6]) Renard, Jahresb. d. Chem. 1881, p. 352.

des dabei zur Verfügung stehenden, nascierenden Wasserstoffes zu ergiebigen Resultaten führen musste. So zeigt schon das deutsche Reichspatent Nr. 21131, dass Kendall das Nitrobenzol mit Hilfe des elektrischen Stromes unter Anwendung einer oscillierenden Elektrode in Anilin überführen konnte. Aber der Weg, der vom Nitrobenzol zum Anilin führt, geht eventuell an einer Reihe von Zwischenstationen vorbei, und so sehen wir, dass Häussermann und Elbs je nach den Bedingungen aus Nitrobenzol erhalten konnten Azoxybenzol, Azobenzol, Hydrazobenzol, Benzidin und endlich auch Anilin.

Ein auf den ersten Blick seltsames Ergebnis hatten die Versuche Gattermanns; löste er nämlich aromatische Nitrokörper in konzentrierter Schwefelsäure, so lieferte die Elektrolyse nicht nur Amidoverbindungen, sondern es wurde gleichzeitig das zur Amidogruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom zu Hydroxyl, und zwar ging die ganze Reaktion an der Kathode vor sich, so dass von einer Oxydation nicht gut die Rede sein konnte. Aus Nitrobenzol wurde p-Amidophenol, und dasselbe trat bei den Homologen ein.

Die Erklärung dieser zunächst auffallenden Thatsache ist darin zu suchen, dass die Reduktion der Nitrokörper zu Amidoverbindungen nicht in einer Phase verläuft, sondern dass intermediär Hydroxylaminderivate entstehen; für die Richtigkeit dieser Ansicht spricht am deutlichsten, dass es ganz leicht möglich ist, diese Zwischenprodukte unter den nötigen Vorsichtsmassregeln zu fassen. Durch eine einfache Umlagerung können die Hydroxylaminderivate dann in Amidophenole übergehen.

Zur Darstellung dieser Amidophenole auf elektrolytischem Wege verfährt Gattermann[1]) in folgender Weise: Er löst die Nitrokörper eventuell unter Erwärmen je nach den Umständen in der 5- bis 10fachen Gewichtsmenge reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die erkaltete Lösung kommt in eine poröse Thonzelle, welche 4 bis 5 cm Durchmesser und 8 bis 9 cm Höhe hat; diese stellt er in ein ca. 2 cm weiteres Becherglas und füllt den Raum zwischen beiden mit 75 bis 100%iger Schwefelsäure. In die innere Zelle taucht die Kathode ein, welche aus einem Platinbleche 3 : 4,5 cm besteht, während die Anode von gleicher Grösse in die äussere Flüssigkeitsschicht eingehängt wird. Der Strom besitzt eine Spannung von 5 bis 6 Volt und wird in einer Stärke von 1½ bis 3 Amp. angewendet. Die Dauer der Elektrolyse beträgt 12 bis 24 Stunden. Eine Kühlung der sich stark erwärmenden Flüssigkeit ist unnötig, im Gegenteil bewirkt die Wärme nur einen schnelleren Reaktionsverlauf.

Die Gewinnung des Reaktionsproduktes richtet sich nun je nach den Umständen[2]).

In manchen Fällen, wie z. B. beim Nitrobenzol, scheidet sich schon während der Elektrolyse das Sulfat des Reduktionsproduktes aus der Lösung in krystallisiertem Zustande ab. Man braucht dann nur den Inhalt der Thonzelle an der Saugpumpe über langfaserigem Asbest unter Anwendung einer Siebplatte abzufiltrieren und den mit konzentrierter Schwefelsäure durchtränkten Niederschlag auf einem Thonteller

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1846.
[2]) Daselbst 27, p. 1927.

abzupressen. Die direkte Abscheidung des Reaktionsproduktes erfolgt manchmal nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen an einem kühlen Orte. In einem derartigen Falle, wie z. B. beim ana-Nitrochinolin, giesst man nach beendeter Elektrolyse den Inhalt der Thonzelle in ein Becherglas und lässt dieses einige Zeit, mindestens über Nacht, im Keller oder besser im Eisschranke stehen. Die filtrierte schwefelsaure Lösung kann bei einer weiteren Reduktion zum Lösen des Nitrokörpers von neuem benutzt werden, wodurch die Ausbeute wesentlich erhöht wird.

Bei anderen Körpern scheidet sich das Reaktionsprodukt erst dann ab, wenn man die schwefelsaure Lösung mit etwas Eis verdünnt. Man giebt dann auf 150 g Schwefelsäure zunächst 10 bis 20 g Eis hinzu und lässt einige Stunden im Eisschranke stehen. Erfolgt keine Abscheidung eines festen Körpers, so werden noch 20 g Eis zugefügt. Auf diese Weise erhält man z. B. bei der o- und m-Nitrobenzoësäure die Amidophenolderivate.

Wieder andere Körper scheiden auch unter diesen Verhältnissen sich nicht ab; dann verfährt man zunächst so, dass man die schwefelsaure Lösung mit ihrem 2- bis 4fachen Volum Wasser verdünnt, oder dass man sie auf die entsprechende Menge grob zerstossenes Eis giesst. Die Reduktionsprodukte des p-Nitrotoluols und des o-Nitrochinolins scheiden sich auf diese Weise direkt in schön krystallisiertem Zustande ab.

Versagen alle diese Methoden, so muss man seine Zuflucht zum Neutralisieren nehmen. Dies führt am leichtesten zum Ziele, wenn man es mit Körpern von nur schwachsauren Eigenschaften zu thun hat. Man verdünnt dann die schwefelsaure Lösung mit ungefähr ihrem 10fachen Volumen Wasser und führt bis zur alkalischen Reaktion feste Krystallsoda hinzu. Die Reduktionsprodukte scheiden sich bei dieser Operation in manchen Fällen in festem Zustande ab, z. B. beim Bromnitrobenzol, Bromnitrotoluol, bei den meisten Nitrocarbonsäureäthern etc., in anderen Fällen bleibt die Substanz in der Flüssigkeit gelöst und muss mit Aether ausgeschüttelt werden, z. B. bei der m-Nitrobenzoësäure. Mitunter ist es zweckmässiger, statt der Soda das Natriumbicarbonat zur Neutralisation zu verwenden. Auch kann man zunächst die Hauptmenge der Schwefelsäure mit Soda und den Rest mit Bicarbonat neutralisieren.

Hat man es mit Reduktionsprodukten zu thun, welche in Wasser leicht löslich sind und sich mit Aether nicht ausschütteln lassen, so neutralisiert man die Schwefelsäure mit Calcium — Baryum — oder am zweckmässigsten mit Bleicarbonat. Die mit viel Wasser verdünnte Lösung wird unter Umrühren an der Turbine so lange mit Bleicarbonat, das mit wenig Wasser angerührt ist, versetzt, bis kein Aufbrausen mehr stattfindet. Man filtriert dann schnell an der Saugpumpe vom Bleisulfat ab, wobei man zuvor den Saugkolben mit verdünnter Salzsäure beschickt, um die leicht oxydierbaren Amidophenole möglichst schnell in ein beständiges Salz zu verwandeln. Durch Eindampfen der Lösung, welche das Chlorhydrat des Amidophenols enthält, gewinnt man so das reine Reduktionsprodukt. Sowohl beim Neutralisieren wie beim Eindampfen empfiehlt es sich, Kohlendioxyd in die Lösung zu leiten.

Wendet man Bleicarbonat an, so scheiden sich manchmal schon

während des Eindampfens prächtige Krystalle aus der heissen Lösung ab; dieselben bestehen oftmals nur aus Bleichlorid; in diesem Falle lässt man die Lösung erkalten, filtriert vom Chlorblei ab und dampft darauf vollends ein.

In derselben Weise wie Nitrokohlenwasserstoffe werden auch Nitraniline und p-Nitrosoalkylaniline durch den elektrischen Strom in Diamidophenole übergeführt und nach einer der obigen Methoden isoliert[1]).

Nitrobenzol, $C^6H^5(NO^2)$, ist eine gelbe, nach Bittermandelöl riechende, bei 209° unter 745 mm Druck siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,2002 bei 0°, die bei + 3° krystallinisch erstarrt.

Wird eine Lösung von Nitrobenzol in alkoholischer Kalilauge der Einwirkung des elektrischen Stromes unter Anwendung einer durch ein Diaphragma in zwei Abteilungen geteilten Zelle, verdünnter Kalilauge als Anodenflüssigkeit und eine Bleiplatte oder Quecksilberschicht als Kathode, ausgesetzt, so erhält man bei einer Stromdichte von 1 bis 2 Amp. pro Quadratdecimeter ein Gemisch von Azoxybenzol und Azobenzol[2]).

Wird die Stromdichte vergrössert, bis auf 7 bis 9 Amp. pro Quadratdecimeter, und die alkoholische Lösung des Nitrobenzols mit Natron leitend gemacht, so entsteht Hydrazobenzol und zwar in 10 Stunden ca. 60 % der Theorie. Als Kathode wurde bei diesen Versuchen eine Eisenplatte verwendet[3]).

Bei der Reduktion in saurer Lösung erhielt Elbs[2]) bei Anwendung einer Kathode von Zinkblech und einer Stromdichte von 10 bis 15 Amp. pro Quadratdecimeter Anilin; während Häussermann[3]) unter denselben Umständen mit einer Platinkathode und 7 bis 9 Amp. Stromdichte pro Quadratdecimeter Benzidin erhielt und nur geringe Mengen Azoxybenzol.

In oben näher geschilderter Weise gewinnt man bei der Elektrolyse von Nitrobenzol in Schwefelsäure (20 Nitrobenzol auf 150 Schwefelsäure) p-Amidophenol (20 bis 25 rohes schwefelsaures Salz)[4]).

Elektrolysiert man eine Lösung von Nitrobenzol in Vitriolöl, so erhält man als Reaktionsprodukt p-Amidophenolsulfonsäure[5]), und zwar in folgender Weise:

50 Teile Nitrobenzol werden in 200 Teilen konzentrierter Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. gelöst; in diese Lösung wird eine Platinelektrode von grosser Oberfläche und eine poröse Thonzelle, worin konzentrierte Schwefelsäure und eine kleine Platinelektrode sich befinden, eingeführt. Das äussere Gefäss wird mit einem Asbestmantel umgeben und ein Strom von ca. 3 Amp. und 5 Volt Spannung während 15 Stunden durch die Lösung geleitet, welche sich auf 80 bis 90° erwärmt; die Flüssigkeit färbt sich sehr schnell tief blau. Der Inhalt der Thonzelle wird allmählich stark rauchend und sein spezifisches Gewicht steigt bis auf 1,94 (gemessen bei 20°), indem offenbar das Ion SO^4 gespalten wird in SO^3 und O, und das Trioxyd sich in

---

[1]) Farbenfabriken, vorm. Bayer & Co., D.R.P. Nr. 78829 vom 5. Mai 1893.
[2]) Elbs, Chem. Ztg. 1893, p. 209.
[3]) Häussermann, daselbst p. 129 u. 209.
[4]) Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1847.
[5]) Noyes und Clement, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 990.

der Schwefelsäure auflöst. Zweckmässig giebt man von Zeit zu Zeit etwas Wasser zu, um den Widerstand herabzumindern.

Nach Beendigung der Elektrolyse verdünnt man das Reaktionsprodukt mit 3 bis 4 Teilen Wasser und filtriert die ausgeschiedene, grünlichschwarze Masse ab, behandelt dieselbe mit Natronlauge, filtriert vom ungelösten Schwefel und Kohle ab und neutralisiert das Filtrat mit Salzsäure. Es scheidet sich dabei ein bläulichweisser, atlasglänzender Niederschlag aus, welchen man durch Wiederauflösen in Alkali, Fällen mit Säure und Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser reinigt.

So erhält man 30 Teile wasserfreie p-Amidophenol-o-sulfosäure d. i. 40 % der Theorie.

m-Dinitrobenzol, $C^6H^4N^2O^4 = C^6H^4<{NO^2 (1) \atop NO^2 (3)}$, krystallisiert in dünnen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 91°, die bei 297° unzersetzt destillieren.

Wird die Elektrolyse des m-Dinitrobenzols nach Gattermann[1]) ausgeführt, so erstarrt das Reaktionsprodukt nach längerem Stehen an einem kühlen Orte zu bräunlichgefärbten Krystallen, welche in heissem Wasser gelöst und bis zur Trübung mit erwärmtem Alkohol versetzt werden. Beim Erkalten scheiden sich lange, farblose Krystallnadeln ab. Man erhält o-p-Diamidophenol[1])[2]), $C^6H^3(NH^2)^2OH$.

m-Bromnitrobenzol, $C^6H^4<{Br (1) \atop NO^2 (3)}$, wird durch elektrolytische Einwirkung in Bromamidophenol, $C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1) \\ Br & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$, übergeführt[3]).

o-Nitrotoluol, $C^7H^7NO^2 = C^6H^4<{CH^3 (1) \atop NO^2 (2)}$, ist ein bei 218° siedendes Oel, welches im Kältegemisch zu bei + 10,5° schmelzenden Krystallen erstarrt. Sein spez. Gew. ist = 1,168 bei 15°.

Wird dasselbe in alkalischer Lösung unter Anwendung einer Eisenkathode mit Strömen von 7 bis 9 Amp. pro Quadratdecimeter Dichte elektrolysiert, so geht es in Hydrazotoluol über[4]).

Nimmt man die Reaktion unter sonst gleichen Umständen in schwefelsaurer Lösung und mit einer Platinkathode vor, so erhält man o-Tolidinsulfat neben etwas o-Toluidinsulfat[4]).

Elektrolysiert man nach Gattermann[5]), so scheidet sich allmählich ein schön krystallisierendes Reaktionsprodukt aus, welches eine Sulfosäure des Amidokresols $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ OH & (5) \end{cases}$ darstellt. Diese Sulfosäure, $C^6H^2(CH^3).(OH).(NH^2).(HSO^3)$, ist in Wasser schwer löslich, lässt sich jedoch aus einer konzentrierten Natriumacetatlösung umkrystallisieren und bildet dann farblose Nadeln.

---

[1]) Abresch und Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1848.
[2]) D.R.P. Nr. 75260 vom 7. Febr. 1893.
[3]) Heider und Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1931.
[4]) Häussermann, Chem. Ztg. 17, p. 129 u. 209.
[5]) Abresch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1929.

m-Nitrotoluol, $C^7H^7NO^2 = C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{NO^2\ (3)}$, siedet bei 230 bis 231°; krystallisiert schmilzt es bei 16°; es geht bei der Elektrolyse in 1,3,6-Amidokresol, $C^6H^3\begin{cases} CH^3\ (1) \\ NH^2\ (3) \\ OH\ (6) \end{cases}$, über; mitunter bildet sich auch eine Sulfosäure desselben[1]).

p-Nitrotoluol, $C^7H^7NO^2 = C^6H^4<^{CH^3\ (1)}_{NO^2\ (4)}$, bildet grosse, rhombische Krystalle, die bei 54° schmelzen und bei 238° destillieren.

Bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung mit Platinkathode und einer Stromdichte von 7 bis 9 Amp. pro Quadratdecimeter entsteht p-Toluidinsulfat[2]).

Arbeitet man in alkalischer Lösung mit einer Blei- oder Quecksilberkathode und Strömen von 1 bis 2 Amp. pro Quadratmeter, so erhält man in nicht guter Ausbeute p-Azoxytoluol und p-Azotoluol[3]).

Wird die Elektrolyse nach Gattermann ausgeführt, so entsteht Nitroamido-o-Benzyltoluol in glatter Reaktion, welches in derben, orangeroten Krystallen vom Schmelzp. 119° krystallisiert und ein prächtiges Sulfat in blendend weissen Nadeln bildet[4]). Die Entstehung dieses Körpers wird so erklärt, dass sich zunächst Tolylhydroxylamin bildet, welches sich zu Amidobenzylalkohol, $C^6H^4<^{CH^2OH}_{NH^2}$, umlagert und darauf unter dem Einflusse der Schwefelsäure sich mit einem Mol. p-Nitrotoluol unter Wasseraustritt kondensiert, wie folgende Gleichung erläutert:

$$C^6H^4<^{CH^2OH}_{NH^2} + C^6H^4<^{CH^3}_{NO^2} = C^6H^4<^{CH^2}_{NH^2}\diagdown C^6H^3<^{CH^3}_{NO^2} + H^2O.$$

Man kann diese Verbindung auffassen als Nitroamidophenyltolylmethan, $NH^2.C^6H^4 - CH^2 - C^6H^3<^{CH^3}_{NO^2}$; derselbe geht bei weiterer elektrolytischer Reduktion schliesslich in Diamidophenyltolylmethan über[5]).

Um den erstgenannten Körper darzustellen, wird p-Nitrotoluol in der sechs- bis achtfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, und die erhaltene Lösung an der Kathode reduziert, so lange bis eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser einen reichlichen krystallinischen Niederschlag giebt, der sich beim Erwärmen in Wasser vollkommen löst. Durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in Eiswasser und Abfiltrieren des ausgeschiedenen Niederschlages erhält man das Sulfat, welches aus Wasser in langen seideglänzenden Nadeln krystallisiert. Durch Erwärmen mit Alkalien erhält man daraus die freie Base, die oben beschrieben ist.

---

[1]) Gattermann und Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1930.
[2]) Häussermann, Chem. Ztg. 17, p. 129 u. 209.
[3]) Elbs, Chem. Ztg. 17, p. 209.
[4]) Gattermann u. Koppert, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1852 u. 2810.
[5]) D.R.P. Nr. 75261 vom 19. Febr. 1893.

o-p-Dinitrotoluol, $C^7H^6N^2O^4 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (2) \\ NO^2 & (4) \end{cases}$, krystallisiert in langen, monoklinen Nadeln vom Schmelzp. 70,5°.

Die Elektrolyse in Schwefelsäure ergiebt 1,2,4,5-Diamidokresol, $C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$, in breiten Nadeln, welche unter Bräunung bei 170° schmelzen.

Da das Gelingen dieser Reduktion vom Einhalten bestimmter Bedingungen abhängig ist, so sei die Methode kurz erläutert [1].

Man muss nämlich die Elektrolyse in der Wärme, und zwar auf dem Wasserbade vornehmen; es scheiden sich dann nach ein- bis zweitägigem Stehen des Reaktionsproduktes Krystallnadeln ab, jedoch in nicht sehr reichlicher Menge; man saugt dieselben über Asbest ab und löst im Filtrate neue Mengen Dinitrotoluol. So verbessert man die Ausbeute erheblich. Das gereinigte Sulfat bildet farblose, derbe Krystallnadeln, welche sich an der Luft etwas bräunlich färben, während ihre wässerige Lösung durch Oxydationsmittel irgend welcher Art intensiv violettrot gefärbt wird. Um daraus das freie Diamidokresol zu gewinnen, erwärmt man das Salz mit einer konzentrierten Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron; dabei scheidet sich die Base in breiten Nadeln ab, die schnell an der Saugpumpe abfiltriert, mit etwas schwefliger Säure, darauf mit Alkohol und Aether gewaschen wird, worauf man sie schliesslich auf Thon und zwischen Filtrierpapier abpresst.

p-Brom-o-Nitrotoluol, $C^7H^6BrNO^2 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (2) \\ Br & (4) \end{cases}$, krystallisiert in feinen, gelben Nadeln vom Schmelzp. 45,5° und siedet bei 256 bis 257°.

Man elektrolysiert nach Gattermann und neutralisiert das stark verdünnte Reaktionsprodukt [2]) durch Soda, worauf sich in guter Ausbeute Bromamidokresol, $C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ Br & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$, ausscheidet, welches durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig in Form farbloser, breiter Nadeln vom Schmelzp. 215° erhalten wird; bereits unterhalb des Schmelzpunktes tritt starke Dunkelfärbung ein.

p-Brom-m-Nitrotoluol, $C^7H^6BrNO^2 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (3) \\ Br & (4) \end{cases}$, bildet Nadeln, die bei etwa 30° schmelzen und bei 255 bis 256° destillieren. Durch Elektrolyse wird daraus Bromamidokresol,

---

[1]) Gattermann und Abresch, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 26. p. 1848.

[2]) Gattermann und Heider, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 27. 931.

$C^6H^2\left\langle\begin{matrix} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (3) \\ Br & (4) \\ OH & (6) \end{matrix}\right.$, welches aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisiert, die bei 180° schmelzen [1]).

Nitro-p-Xylol, $C^8H^9NO^2 = C^6H^3\left\langle\begin{matrix} CH^3 & (1) \\ CH^3 & (2) \\ NO^2 & (4) \end{matrix}\right.$, krystallisiert in langen hellgelben Prismen vom Schmelzp. 29° und siedet bei 258° unter geringer Zersetzung.

Bei der Elektrolyse in Schwefelsäure entsteht Amidoxylenolsulfat [1]), welches sich nach längerem Stehen des Reaktionsproduktes ausscheidet; schneller kommt man durch Neutralisieren mit Soda zum Ziele, wodurch man das Amidoxylenol, $C^6H^2\left\langle\begin{matrix} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ CH^3 & (4) \\ OH & (5) \end{matrix}\right.$, in schwach gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 238° erhält.

m-Nitrobenzolsulfosäure, $C^6H^4\left\langle\begin{matrix} NO^2 & (1) \\ HSO^3 & (3) \end{matrix}\right.$, bildet grosse, flache, zerfliessliche Blätter. Die freie Säure ist schwer zu erhalten, man unterwirft daher Natriumsalz in konzentrierter Schwefelsäure der Elektrolyse, wobei man die Amidophenolsulfosäure, $C^6H^3\left\langle\begin{matrix} NH^2 & (1) \\ HSO^3 & (3) \\ OH & (4) \end{matrix}\right.$, in silberglänzenden Krystallen gewinnt [2]).

o-Nitrotoluol-p-Sulfosäure, $C^6H^3\left\langle\begin{matrix} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (2) \\ HSO^3 & (4) \end{matrix}\right.$, liefert bei der Elektrolyse Amidokresolsulfosäure, $C^6H^2\left\langle\begin{matrix} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ HSO^3 & (4) \\ OH & (5) \end{matrix}\right.$, die aus Natriumacetatlösung in breiten glänzenden Nadeln krystallisiert, welche sich beim Erhitzen zersetzen.

α-Nitronaphtalin, $C^{10}H^7NO^2$, krystallisiert in langen, feinen, gelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzp. 56°, die bei 304° destillieren.

Werden 10 Teile α-Nitronaphtalin in 100 Teilen Aceton gelöst und darauf so viel Wasser zugesetzt, bis gerade eine Trübung auftritt, und wird diese Lösung einem Strome von 100 Volt Klemmenspannung und 2 bis 3 Amp. Stromstärke auf 56 qcm Elektrodenoberfläche 15 Minuten lang ausgesetzt, so entsteht in geringer Menge Naphtylamin, während der grösste Teil in Nitrosostyrol, C^8H^7NO, welches feine, weisslich gelbe Nadeln vom Schmelzp. 57° bildet, übergeht [3]).

Eine auffällige Erscheinung beobachtet man, wenn man α-Nitronaphtalin und p-Chloranilin in gleichen Mengen in Aceton löst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und in den Stromkreis

---

1) Gattermann und Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1931.
2) Gattermann und Lockhart, daselbst p. 1938.
3) Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 108.

einschaltet. Dann nimmt die Temperatur sehr langsam zu — in 45 Minuten um 10° — und die Lösung färbt sich unter Trübung bräunlich, während eine Gasentwickelung an den Elektroden nicht wahrzunehmen ist. Nachdem der Strom unterbrochen und das Aceton verjagt ist, scheidet sich eine feste, braune, krystallinische Masse aus, die in Alkohol löslich ist und aus demselben mit Wasser in seidenartigen, gelbbraunen Nadeln ausfällt. Die Natur dieses Körpers ist noch nicht genügend aufgeklärt.

α_1-α_4-Dinitronaphtalin, $C^{10}H^6(NO^2)^2$, entsteht neben α_1-α_3-Dinitronaphtalin beim Nitrieren von Naphtalin. — Es bildet sechsseitige Nadeln vom Schmelzp. 216°, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Durch Elektrolyse geht es in Naphtazarin [1]) über.

α-Nitronaphtalinsulfosäure, $C^{10}H^6<^{NO^2}_{HSO^3}$, wird durch den Strom in Naphtylamin und namentlich in Hydrazonaphtalinsulfonsäure übergeführt (Voigt, s. o. und Note [2]).

Anilin, Amidobenzol, Aminophen, $C^6H^5.NH^2$, entsteht als Hauptprodukt der elektrolytischen Reduktion [3]) von Nitrobenzol, wenn man dessen stark saure, alkoholische Lösung unter Benutzung einer Zinkkathode mit Strömen von 10 bis 15 Amp. pro Quadratdecimeter behandelt.

Das Anilin ist ein schwach riechendes Oel, welches bei 182° siedet und im Kältegemisch krystallinisch erstarrt. Es ist sehr oxydabel und bildet dabei leicht Farbstoffe. Solche entstehen auch bei der elektrolytischen Oxydation. Sehr leicht entsteht Anilinschwarz bei der Elektrolyse stark schwefelsaurer Lösungen. Aber auch andere, namentlich blaue und grüne Farbstoffe, können bei der Elektrolyse saurer Anilinlösungen gewonnen werden. Für die Natur des entstehenden Produktes sind ausser den gewöhnlichen massgebenden Faktoren wie Stromdichte, Säuregehalt etc. die Materialien, aus denen die Elektroden bestehen, von bedeutendem Einflusse. Beispielsweise giebt eine Lösung, welche bei Anwendung einer Bleianode Anilinschwarz liefert, bei Benutzung einer Platinanode einen tiefgrünen, in Wasser unlöslichen Farbstoff, welcher sich als Paste auf dem Elektrodenblech in dicker Schicht schnell ablagert.

Durch Elektrolyse konzentrierter Anilinsulfatlösungen lassen sich Rosanilin, Safranin, Chrysanilin und p-Leukanilin herstellen [4]).

E. Rotondi [5]), welcher Anilin mit Ammoniak der Elektrolyse unterwarf, erhielt dabei Diazoverbindungen, Azoverbindungen und Amidoazoverbindungen.

Wird Anilindampf der Einwirkung von Induktionsfunken ausgesetzt, so zersetzt er sich unter Bildung von Wasserstoff, Acetylen, Blausäure und Stickstoff [6]).

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. Nr. 79406.

[2]) S. auch Gattermann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1852.

[3]) Elbs, Chem. Ztg. 17, p. 209.

[4]) Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894. p. 107.

[5]) Atti d. R. d. Science d. Torino 39, p. 4. — Jahresber. für Chemie 1884. p. 270.

[6]) Destrem, Jahresber. für Chemie 1884, p. 272.

m-Nitroanilin, $C^6H^6N^2O^2 = C^6H^4\begin{matrix}NO^2 \ (1) \\ NH^2 \ (3)\end{matrix}$, krystallisiert in langen gelben Nadeln vom Schmelzp. 110°; es destilliert bei 285° und hat das spez. Gew. 1,43.

Bei der Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung entsteht in glatter Reaktion [1]) o-p-Diamidophenol, $C^6H^3\begin{matrix}OH \ (1) \\ NH^2 \ (2) \\ NH^2 \ (4)\end{matrix}$.

m-Nitrodimethylanilin, $C^8H^{10}N^2O^2 = C^6H^4(NO^2)N(CH^3)^2$, bildet grosse, rote, monokline Säulen (aus Aether), die bei 60 bis 61° schmelzen und nicht ohne Zersetzung bei 280 bis 285° destillieren.

Bei der Elektrolyse in konzentrierter Schwefelsäure entsteht (Voigt, s. o.) Dimethyldiamidophenol, $C^6H^4\begin{matrix}NH^2 \ (1) \\ N(CH^3)^2 \ (3) \\ OH \ (4)\end{matrix}$; dasselbe giebt ein in Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat, aus welchem man durch Natron die Lösung der freien Base erhält, die sich aber an der Luft schnell tief dunkelbraun färbt.

Nitrosodiäthylanilin, $C^{10}H^{14}N^2O = C^6H^4(NO)N(C^2H^5)^2$, entsteht aus Diäthylanilin, Alkohol, Salzsäure und Isoamylnitrit. Es bildet grosse, grüne Prismen (aus Aether), die bei 84° schmelzen; es ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch elektrolytische Reduktion entsteht p-Amido-m-Oxydiäthylanilin, $C^6H^3(NH^2)(OH)N(C^2H^5)^2$ (s. d.).

o-Toluidin, 2-Aminomethylphen, $C^7H^9N = C^6H^4\begin{matrix}CH^3 \ (1) \\ NH^2 \ (2)\end{matrix}$, entsteht in geringer Menge, wenn o-Nitrotoluol in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure bei Anwendung einer Platinkathode und einer Stromdichte von 7 bis 9 Amp. pro Quadratdecimeter der Einwirkung des elektrischen Stromes unterworfen wird [2]).

o-Toluidin ist eine bei 197° siedende, dem Anilin ähnliche Flüssigkeit.

p-Nitro-o-Toluidin, 4-Nitrotoluidin, $C^7H^8N^2O^2 = C^6H^3\begin{matrix}CH^3 \ (1) \\ NH^2 \ (2) \\ NO^2 \ (4)\end{matrix}$, bildet monokline Prismen vom Schmelzp. 107°. Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Diamidokresol, $C^6H^2\begin{matrix}CH^3 \ (1) \\ NH^2 \ (2) \\ NH^2 \ (4) \\ OH \ (5)\end{matrix}$. Die Reaktion ist besonders deshalb interessant, weil in dem Nitrotoluidin die Parastellung, in welche das Hydroxyl zu treten pflegt, besetzt ist; dasselbe nimmt daher die o-Stellung zur Nitrogruppe ein. Das folgende Schema erleichtert die Anschauung; aus

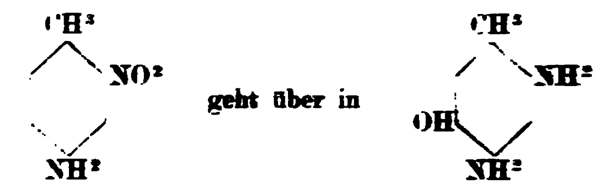
CH³ (oben), NH² (2), NO² (4) — Benzolring — entsteht — CH³ (oben), NH² (2), OH (5), NH² (4) — Benzolring

---

[1]) Gattermann und v. Olivekrona, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, p. 1849.
[2]) Häussermann, Chem. Ztg. **17**, p. 129 u. 209.

p-Toluidin. 4-Aminomethylphen. $C^7H^9N = C^6H^4 \langle {CH^3 \atop NH^2} {(1) \atop (4)}$ entsteht nach **Häussermann** bei der elektrolytischen Reduktion von p-Nitrotoluol. — Es krystallisiert in Blättchen, die bei 45° schmelzen und bei 198° destillieren.

o-Nitro-p-Toluidin. 2-Nitrotoluidin. $C^7H^8N^2O^2 = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NO^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \end{cases}$, krystallisiert aus Wasser in gelben, breiten, monoklinen Nadeln vom Schmelzp. 77,5°. Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht dasselbe **Diamidokresol**, wie aus p-Nitro-o-Toluidin, denn[1]



α-Naphtylamin. $C^{10}H^9N = C^{10}H^7NH^2$, wird aus α-Nitronaphtalin erhalten, wenn man dasselbe in 100 Teilen Aceton löst und diese Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass sie anfängt trübe zu werden, und sie nun mit einem Strome von 100 Volt Klemmenspannung und 2 bis 3 Amp. auf 56 qcm Elektrodenoberfläche etwa 15 Minuten elektrolysiert.

Es entsteht auch, wenn man α-Nitronaphtalinsulfosäure derselben Behandlung unterwirft[2].

Das α-Naphtylamin bildet feine, flache Nadeln, die bei 50° schmelzen und bei 300° destillieren. Es zeigt einen unangenehmen Geruch.

Phenol. C^6H^5OH, bildet grosse, rhombische Nadeln von eigentümlichem, anhaftendem Geruch. Es schmilzt bei 42,5 bis 43° und destilliert bei 178,5°.

Wird eine Lösung von Phenol in Kalilauge unter Anwendung von Kohleelektroden der Elektrolyse unterworfen, so entsteht 1. eine in Wasser leicht lösliche Säure $C^7H^6O^4$, die bei 93° schmilzt und durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird; und 2. eine in Wasser unlösliche amorphe schwarze Säure $C^{65}H^{44}O^{22}$, welche bei längerem Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 90° in die amorphen Säuren $C^{44}H^{30}O^{15}$ und $C^{21}H^{20}O^8$ zerlegt wird.

Nimmt man die Elektrolyse des Phenols in Natronlauge vor, so wird die Säure $C^7H^6O^4$ ebenfalls gebildet, daneben aber entsteht eine amorphe Säure $C^{29}H^{20}O^8$, welche, beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser auf 60°, in die Säuren $C^{17}H^{10}O^5$ und $C^{12}H^{10}O^3$ zerfällt[3].

Unterwirft man die Lösung des Phenols in Kalilauge der Einwirkung von Wechselströmen, so entstehen bei 200° Salicylsäure und wenig Carbonyldiphenylenoxyd.

---

1) Gattermann und v. Olivekrona, Ber. 26, p. 1850.
2) Voigt, Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, p. 108.
3) Bartoli und Papasogli, Gazz. chim. ital. 14, p. 103.

Bei der Elektrolyse von Phenol in einer Lösung von Magnesiumbicarbonat und Magnesiumsulfat mit Wechselströmen erhielt Drechsel[1]) Phenylschwefelsäure, $C^6H^5.O.SO^2.OH$, γ-Diphenol, Brenzcatechin, Hydrochinon, Ameisensäure, normale Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure u. a.

Die Ausführung der Reaktion geschah in der Weise, dass eine gesättigte Lösung von Magnesiumbicarbonat mit dem gleichen Volum einer Lösung von Magnesiumsulfat versetzt und die Mischung mit Phenol gesättigt wurde. Etwa 400 ccm dieser Mischung wurden etwa 30 Stunden lang unter Abkühlung mit Wechselströmen elektrolysiert. Als Elektroden dienten grosse Platinbleche, zu je drei an einem Platinbarren befestigt und so ineinander geschoben, dass die Platten des einen Poles mit denen des anderen abwechselten. Die Ströme wurden von einer Siemensschen Wechselstrommaschine geliefert, welche in der Sekunde 7 bis 8 Umdrehungen machte. Da auf jede 8 Polwechsel kamen, wurde in jeder Sekunde die Stromrichtung ca. 60mal gewechselt.

Die Platinelektroden wurden dabei stark angegriffen und bedeckten sich allmählich mit einer dicken Kruste, welche Magnesia, Platinmohr und Platin in organischer Verbindung enthielt.

Die Bildung der Phenylschwefelsäure wird folgendermassen erklärt:

$$\text{I. } C^6H^5OH + HO.SO^2.OH + O = C^6H^5.O.O.SO^2.OH + H^2O$$

$$\text{II. } C^6H^5.O.O.SO^2.OH + H^2 = C^6H^5.O.SO^2.OH + H^2O.$$

o-Nitrophenol, $C^6H^5NO^3 = C^6H^4\langle{}^{OH\ (1)}_{NO^2\ (2)}$, krystallisiert in aromatisch riechenden, schwefelgelben Nadeln oder Prismen, die bei 44,27° schmelzen und bei 214° destillieren. — Wird seine Lösung in alkoholischer Kalilauge unter Anwendung einer Blei- oder Quecksilberkathode der Einwirkung von Strömen einer Dichte von 1 bis 2 Amp. pro Quadratdecimeter ausgesetzt, so geht es grossenteils in o-Amidophenol, $C^6H^4\langle{}^{OH\ (1)}_{NH^2\ (2)}$ über[2]); daneben entsteht eine braunrote unlösliche Substanz.

o-Nitroanisol, $C^7H^7NO^4 = C^6H^3(OCH^3)(NO^2)(OH)$, ist eine bei 265° siedende Flüssigkeit, welche bei 0° erstarrt und dann bei +9° schmilzt. In alkalisch-alkoholischer Lösung unter Anwendung einer Eisenkathode und einer Stromdichte von 7 bis 9 Amp. auf 1 qdm elektrolysiert, geht es in Hydrazo- und Azoxyverbindungen über[3]).

p-Nitrophenol, $C^6H^5NO^3 = C^6H^4\langle{}^{OH\ (1)}_{NO^2\ (4)}$, bildet farblose Nadeln oder monokline Säulen vom Schmelzp. 114°.

Die Elektrolyse führt dasselbe glatt in p-Amidophenol, $C^6H^4\langle{}^{OH\ (1)}_{NH^2\ (4)}$, über[2]).

---

[1]) Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. 29, p. 229.
[2]) Elbs, Chem. Ztg. 17, p. 210; Journ. f. prakt. Chem. 43, p. 39.
[3]) Häussermann, Chem. Ztg. 17, p. 129 u. 209.

o-p-Dinitrophenol, $C^6H^4N^2O^5 = C^6H^3\begin{cases}OH\ (1)\\NO^2\ (2)\\NO^2\ (4)\end{cases}$, krystallisiert in gelblich weissen, rechtwinkeligen, gestreiften Tafeln aus Wasser, die bei 113 bis 114° schmelzen.

Bei der reduzierenden Einwirkung des elektrischen Stromes entsteht ein Gemenge von Amidonitrophenol, $C^6H^3(NO^2)(NH)^2(OH)$, Diamidophenol, $C^6H^3(NH^2)^2.OH$, und einem intermediären Produkte, welches mit karminroter Farbe in Lösung geht.

Trinitrophenol, Pikrinsäure, $C^6H^3N^3O^7 = C^6H^2\begin{cases}OH\ (1)\\NO^2\ (2)\\NO^2\ (4)\\NO^2\ (6)\end{cases}$ krystallisiert aus Wasser in hellgelben Blättern, aus Aether in citronengelben, rhombischen Säulen vom Schmelzp. 122,5°. Schmeckt sehr bitter, ist giftig, bildet explosive Salze und färbt Seide und Wolle echt gelb.

Die Elektrolyse der Pikrinsäure in schwefelsaurer Lösung verläuft unregelmässig und liefert Pikraminsäure, $C^6H^2\begin{cases}OH\ (1)\\NH^2\ (2)\\NO^2\ (4)\\NO^2\ (6)\end{cases}$, und Diamidonitrophenol, $C^6H^2(NH^2)^2(NO^2)(OH)$. Triamidophenol wurde niemals gefunden [1].

o-Amidophenol, Aminophenol, $C^6H^7NO = C^6H^4\begin{cases}OH\ (1)\\NH^2\ (2)\end{cases}$ entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrophenol in saurer wie in alkalischer Lösung. — Es bildet rhombische Schuppen vom Schmelzp. 170°, die sublimierbar sind und sich leicht braun färben.

p-Amidophenol, p-Aminophenol, $C^6H^7NO = C^6H^4\begin{cases}OH\ (1)\\NH^2\ (4)\end{cases}$ wird durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf p-Nitrophenol [1], sowie auf Nitrobenzol (s. d.) in Schwefelsäure [2]) gewonnen. — Es bildet Blättchen, die unter Zersetzung bei 184° schmelzen und zum Teil unzersetzt sublimieren.

o-p-Diamidophenol, 2-, 4-Diaminophenol, $C^6H^8N^2O = C^6H^3\begin{cases}OH\ (1)\\NH^2\ (2)\\NH^2\ (4)\end{cases}$, entsteht durch elektrolytische Reduktion von o-p-Dinitrophenol [1], sowie von o-p-Dinitrobenzol (s. d.) und m-Nitroanilin in konzentrierter Schwefelsäure [2]. — Die freie Base ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden, da sie äusserst leicht zersetzbar ist. Ihre Salze krystallisieren gut und werden in der Photographie angewendet.

---

[1]) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. 43, p. 45.
[2]) Gattermann und Koppert, Berichte d. deutschen chem. Gesellschaft 26, p. 1847.

Pikraminsäure, 4,6-Dinitro-2-Aminophenol, $C^6H^5N^3O^5$ $= C^6H^2 \begin{cases} OH & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NO^2 & (4) \\ NO^2 & (6) \end{cases}$, wird bei der elektrolytischen Reduktion einer schwefelsauren Lösung von Pikrinsäure erhalten [1]. Sie bildet rote Nadeln oder monokline Säulen vom Schmelzp. 168 bis 169°.

Bromamidophenol, $C^6H^6NBrO = C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1) \\ Br & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$, bildet sich bei der Elektrolyse von m-Bromnitrobenzol in der Form des Sulfates, aus welchem die Base durch Natriumbicarbonat in Freiheit gesetzt wird [2]. — Dasselbe krystallisiert aus Benzol in farblosen Nadeln, die bei 163° unter Bräunung schmelzen.

1,3,6-Amidokresol, $C^7H^9NO = C^6H^3 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (3) \\ OH & (6) \end{cases}$, wird bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitrotoluol in Schwefelsäure gewonnen und aus dem Sulfate durch Natriumbicarbonat abgeschieden. — Es schmilzt bei 173° [2].

Bromamidokresol, $C^7H^8BrNO = C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ Br & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$, wird in guter Ausbeute bei der Elektrolyse von 1,2,4-Bromnitrotoluol in Schwefelsäure erhalten und aus dem Sulfat durch Soda abgeschieden. Aus Alkohol oder Eisessig, in denen die Substanz ziemlich schwer löslich ist, erhält man sie in Form farbloser, breiter Nadeln, welche bei 215° schmelzen. Bereits unterhalb des Schmelzpunktes tritt jedoch starke Dunkelfärbung ein [2]. Das Bromamidokresol löst sich in kaustischen Alkalien, liefert bei der Destillation mit Eisenchlorid ein in gelben Blättchen vom Schmelzp. 106° krystallisierendes Bromtoluchinon und bildet ein Dibenzoat, $C^7H^8Br(NH.COC^6H^5)(O.COC^6H^5)$, welches aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 229° erhalten wird.

Bromamidokresol, $C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (3) \\ Br & (4) \\ OH & (6) \end{cases}$, welches in derselben Weise aus 1,3,4-Bromnitrotoluol erhalten wird, krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche bei 180° schmelzen. Bei der Destillation mit Eisenchlorid entsteht dasselbe Bromtoluchinon wie im vorigen Falle. Sein Dibenzoat, $C^7H^8Br(NH.COC^6H^5)(O.COC^6H^5)$, wird aus Alkohol in farblosen, derben Nadeln vom Schmelzp. 200° gewonnen [3].

Diamidokresol, $C^7H^{10}N^2O = C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ NH^2 & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$, wird durch

[1]) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. **43**, p. 45.
[2]) Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1931.
[3]) Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1931.

elektrolytische Reduktion von o-p-Dinitrotoluol (s. d.) dargestellt [1]. Aus dem Sulfate wird die freie Base durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von neutralem schwefligsaurem Natrium abgeschieden. Dieselbe schmilzt unter Bräunung bei 170°.

Dasselbe Diamidokresol entsteht auch bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitro-p-Toluidin und von p-Nitro-o-Toluidin (s. d.) [2].

m-p-Dimethyldiamidophenol,

$$C^9H^{12}N^2O = C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1) \\ N(CH^3)^2 & (3), \\ OH & (4) \end{cases}$$

erhält man, wenn man 20 Teile m-Nitrodimethylanilin in 150 Teilen konzentrierter Schwefelsäure löst und so lange elektrolytisch reduziert, bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Natron nicht mehr die gelbroten Krystalle des Nitrosamins abscheidet. Die freie Base ist nicht dargestellt, da sich ihre wässerige Lösung sogleich an der Luft tief dunkelbraun färbt [3].

Das Chlorhydrat, $C^6H^3(NH^2)[N(CH^3)^2]OH, 2HCl$, krystallisiert in Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich sind.

Das Diacetat, $C^8H^{10}N(NH.C^2H^3O)(O.C^2H^3O)$, wird mit Essigsäureanhydrid erhalten und bildet farblose, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 175°.

Das Dibenzoat, $C^8H^{10}N(NH.CO.C^6H^5)(O.COC^6H^5)$, krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die bei 213 bis 214° schmelzen.

Amidoxylenol, $C^8H^{11}NO = C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ CH^3 & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$, wird nach Heider (l. c.) aus Nitro-p-Xylol erhalten. Es krystallisiert aus Alkohol in schwach gefärbten Nadeln, welche unter Zersetzung bei 238° schmelzen. Dasselbe geht durch Eisenchlorid in p-Xylochinon (Phloron) vom Schmelzp. 124° über.

p-Amido-m-Oxydiäthylanilin, Diäthyldiamidophenol, $C^{10}H^{16}N^2O = C^6H^3(NH^2)(OH)N(C^2H^5)^2$, wird durch elektrolytische Reduktion von Nitrosodiäthylanilin hergestellt. Zu dem Ende werden 20 Teile Nitrosodiäthylanilin unter Kühlung in der fünf- bis zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure von 66° Bé. gelöst und an der Kathode mit Strömen einer Dichte von 5 Amp. pro Quadratdecimeter reduziert. An der durch ein Diaphragma getrennten Anode befindet sich konzentrierte Schwefelsäure. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man daran, dass eine Probe des Elektrolyten beim Verdünnen mit Wasser nicht mehr die gelbe Farbe der Nitrosodiäthylanilinlösung zeigt [4].

Wegen der grossen Löslichkeit und Zersetzlichkeit des entstandenen p-Amido-m-oxydiäthylanilins lässt sich dasselbe aus der sauren Lösung nur schwer isolieren. Die mit Wasser verdünnte Reaktions-

---

[1] Abresch, d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1848.
[2] v. Olivekrona, daselbst 26, p. 1850.
[3] Abresch, daselbst 27, p. 1932.
[4] Farbenfabriken vorm. Fr. Baeyer & Co., D.R.P. Nr. 81625.

flüssigkeit ist indessen direkt für Farbstoffzwecke verwendbar. Fügt man zu dieser Lösung z. B. α-Naphtylamin, so bildet sich Nilblau [1]).

Ersetzt man unter Beibehaltung sämtlicher Arbeitsbedingungen die Nitrosoverbindung durch die gleiche Menge des Nitroderivates und reduziert so lange, bis eine mit Wasser verdünnte Probe beim Uebersättigen mit Ammoniak und kurzem Stehen an der Luft eine rein blaue Farbe annimmt, so erhält man dasselbe Resultat, wie bei Anwendung der Nitrosoverbindung.

Beim Ersatze des p-Nitroso- bezw. p-Nitrodiäthylanilins durch die Nitroso- bezw. Nitroderivate anderer alkylierter Aniline oder der alkylierten o-Toluidine oder deren Sulfosäuren erhält man in genau der gleichen Weise die entsprechenden p-Amido-m-Oxy-Alkylaniline oder -o-Toluidine bezw. deren Sulfosäuren. Dieselben lassen sich auch nur schwer isolieren.

Charakteristisch für diese Reduktionsprodukte ist ihr Verhalten gegen Alkali, besonders gegen Ammoniak. Wenn man z. B. die mit Wasser verdünnte Reaktionslösung des p-Nitrosodimethyl- oder Diäthylanilins mit überschüssigem Ammoniak versetzt, so färbt sich die Lösung an der Luft tief blau und nach kurzer Zeit scheiden sich metallisch glänzende Krystalle des asym. Dimethyl- bezw. Diäthyldiamidochinoxazons [2]) aus. Der aus dem p-Amido-m-Oxy-Monomethyl-o-Toludin, welches durch elektrolytische Reduktion von p-Nitroso-Monomethyl-o-Toluidin gewonnen wird, hergestellte Oxazonfarbstoff ist röter und scheidet sich schneller ab.

Amidophenolsulfosäure, $C^6H^7NSO^4 = C^6H^3 \begin{cases} NH^2 & (1) \\ HSO^3 & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$,

scheidet sich in reichlicher Ausbeute bei der elektrolytischen Reduktion von m-Nitrobenzolsulfosäure in Schwefelsäure aus. Dieselbe ist in Wasser sehr schwer löslich und wird am besten aus einer verdünnten wässerigen Natriumacetatlösung umkrystallisiert, woraus sie sich in Form silberglänzender Krystalle ausscheidet. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohre wird die Sulfogruppe abgespalten und p-Amidophenol erzeugt [3]) [4]).

Amidokresolsulfosäure, $C^7H^9NSO^4 = C^6H^2 \begin{cases} CH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ HSO^3 & (4) \\ OH & (5) \end{cases}$,

welche wie die vorige Säure erhalten wird, bildet aus Natriumacetatlösung glänzende, breite Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen. Nach Abspaltung der Sulfogruppe durch Salzsäure resultiert as.-o-Amido-m-Kresol [3]).

Eine Amidokresolmonosulfosäure, $C^7H^9NSO^4 = C^6H^2 .(CH^3)(OH)(NH^2)(HSO^3)$, wird bei der elektrolytischen Reduktion von o-Nitrotoluol gewonnen [5]). Dieselbe krystallisiert in farblosen Nadeln und liefert nach Abspaltung der Sulfogruppe durch Erhitzen

---

[1]) D.R.P. Nr. 47375.
[2]) Möhlau, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **25**, p. 1061.
[3]) Lockhart, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1938.
[4]) S. auch Farbwerke vorm. Fr. Baeyer & Co., D.R.P. Nr. 81621 vom 20. Mai 1893.
[5]) Abresch, daselbst **26**, p. 1847 u. **27**, p. 1929.

mit Salzsäure auf 160° das bei 170° schmelzende 1,2,5-Amidokresol,

$$C^6H^3\begin{cases}CH^3 & (1)\\ NH^2 & (2).\\ OH & (5)\end{cases}$$

Aristol, Dithymoldijodid, $\begin{matrix}C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ\\ |\\ C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ\end{matrix}$, stellt die Fabrik vorm. Schering dar, dadurch dass ein Gemisch von 3 Teilen Thymol, 0,8 Teilen Soda, 7 Teilen Jodkalium und 200 Teilen Wasser elektrolysiert wird. Das Aristol scheidet sich im Anodenraume ab.

Dasselbe Verfahren hat gute Resultate ergeben bei jodierten Derivaten des β-Naphtols, des Resorcins, der Salicylsäure, des Carvacrols und anderer Phenole.

Phenylschwefelsäure, $C^6H^5O.SO^2.OH$, — isomer mit Phenolsulfonsäure, $HO.C^6H^4.HSO^3$, — entsteht bei der Einwirkung von Wechselströmen auf eine Lösung von Phenol (s. d.) in Magnesiumbicarbonat- und Magnesiumsulfatlösung [1]). — Die freie Phenylschwefelsäure ist sehr unbeständig, sie zerfällt in wässeriger und alkoholischer Lösung rasch in Phenol und Schwefelsäure.

Amidonaphtolsulfosäure,

$$C^{10}H^9NSO^3 = C^{10}H^5(NH^2)(OH)(HSO^3),$$

entsteht durch elektrolytische Reduktion von α_1-α_3-Nitronaphtalinsulfosäure; man löst 10 kg α_1-α_3-nitronaphtalinsulfosaures Natrium in 100 kg konzentrierter Schwefelsäure und elektrolysiert in früher erörterter Weise etwa 12 Stunden lang. Nach dieser Zeit ist der Zelleninhalt erstarrt, und man kann die Amidonaphtolsulfosäure durch Filtrieren über Asbest gewinnen. — Dieselbe ist in Wasser löslich, unlöslich in konzentrierter Salzsäure und lässt sich aus verdünnter Salzsäure in Form farbloser Nadeln krystallisiert erhalten. In kaltem Alkohol ist sie unlöslich. Von Ammoniak wird sie mit gelber Farbe aufgenommen; die Färbung nimmt an der Luft tiefere Töne an. Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Das Blei- und Baryumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich [2]).

Amidonaphtolsulfosäure, $C^{10}H^9NSO^3$

$$= C^{10}H^5(NH^2)(OH)(HSO^3) =$$ [Strukturformel: Naphthalinring mit NH^2, SO^3H, OH],

wird durch elektrolytische Reduktion von α_1-Nitronaphtalin-β_3-Sulfosäure erhalten. — Sie scheidet sich erst auf Zusatz von Eis nach längerem Stehen ab. In konzentrierter Salzsäure unlöslich, krystallisiert sie aus verdünnter Salzsäure in farblosen Nadeln, die in Alkohol löslich sind und von Ammoniak mit gelber Farbe aufgenommen werden. Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung in der

---

1) Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. 29, p. 229.
2) D.R.P. Nr. 81621.

Kälte; giebt aber mit Chlorbaryum- und Bleiacetatlösung keine Niederschläge [1]).

Amidonaphtolsulfosäure, $C^{10}H^9NSO^3$

$= C^{10}H^5(NH^2)(OH)(HSO^3) =$ [Strukturformel: Naphthalinring mit NH^2, SO^3H und OH],

wird durch elektrolytische Reduktion von α_1-Nitronaphtalin-β_4-Sulfosäure dargestellt und durch Eis abgeschieden. Sie bildet farblose Nadeln (aus Salzsäure), ist in Ammoniak mit gelber Farbe löslich und reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte. Von Alkohol wird sie aufgenommen, doch etwas schwerer als die vorhergehende Säure [1]).

In derselben Weise sind auch Amidonaphtoldisulfosäuren durch elektrolytische Reduktion von α_1-Nitro-β_2-β_4-Naphtalindisulfosäure und α_1-Nitronaphtalin-β_2-β_3-Disulfosäure erhalten worden [1]).

γ-Diphenol, $C^{12}H^{10}O^2 = OH.C^6H^4.C^6H^4OH$, entsteht ebenfalls bei der Elektrolyse von Phenol in Magnesiumsalzlösung durch Wechselströme [2]). — Es krystallisiert aus Alkohol in glänzenden Blättern vom Schmelzp. 270°, die in Schuppen sublimieren.

Brenzkatechin, o-Dioxybenzol, 1,2-Phendiol, $C^6H^6O^2$ $= C^6H^4<^{OH\ (1)}_{OH\ (2)}$, wird aus Phenol in einer Mischung von Magnesiumbicarbonat- und Magnesiumsulfatlösung unter dem Einflusse von Wechselströmen gebildet [2]). — Es krystallisiert aus Benzol in breiten Blättern; aus Wasser in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 104°, die bei 240 bis 245° destillieren. Reduziert leicht die Lösung edler Metalle, Fehlingsche Lösung etc.

p-Dioxybenzol, 1,4-Phendiol, Hydrochinon, $C^6H^6O^2$ $= C^6H^4<^{OH\ (1)}_{OH\ (4)}$, entsteht neben Brenzkatechin durch Einwirkung von Wechselströmen auf Phenol in Magnesiumsalzlösung [2]). — Es ist dimorph; aus wässeriger Lösung krystallisieren lange, hexagonale Prismen als stabile Form, während eine labile Form monokline Blättchen bildet. Hydrochinon schmilzt bei 169°; es schmeckt schwach süsslich, ist leicht löslich in Alkohol, Aether und heissem Wasser, sehr schwer in kaltem Benzol und wird durch Oxydationsmittel wie Eisenchlorid, Chlor, Salpetersäure, Chromsäure etc. sehr leicht in Chinon übergeführt.

Thiophenol, $C^6H^6S = C^6H^5SH$, eine lauchartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 172,5° und dem spez. Gew. 1,078 bei 24°, liefert bei der Elektrolyse an der Anode das Bisulfür, $(C^6H^5)^2S^2$ [3]).

Saligenin, o-Oxybenzylalkohol, Phenolmethylol [4]),

---

[1]) D.R.P. Nr. 81621.
[2]) Drechsel, Journ. f. prakt. Chem. **29**, p. 229.
[3]) Bunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8**, p. 911.
[4]) G. Hostmann, Chem. Ztg. **17**, p. 1099.

$C^7H^8O^2 = OH.C^6H^4.CH^2OH$, entsteht bei der Elektrolyse von Salicin[1]. — Es krystallisiert in rhombischen Tafeln oder kleinen Rhomboedern vom Schmelzp. 86° und sublimiert zum Teil schon bei 100°.

o-Nitrobenzoësäure, $C^7H^5NO^4 = C^6H^4<^{NO^2\ (1)}_{COOH\ (2)}$, krystallisiert aus Wasser in triklinen Nadeln vom Schmelzp. 147°; sie schmeckt intensiv süss. — Wird sie in der 100fachen Gewichtsmenge Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und bei 90° mit Strömen von 6 Amp. und 12 bis 20 Volt elektrolysiert, so wird sie zum Teil zu Anthranilsäure, zum Teil zu Azo- und Hydrazo-o-Benzoësäure reduziert[2].

In konzentrierter Schwefelsäure gelöst, liefert sie bei der Elektrolyse Oxyanthranilsäure, $C^6H^3\begin{cases}COOH\ (1)\\NH^2\ (2)\\OH\ (5)\end{cases}$, vom Schmelzp. 230°[3].

o-Nitrobenzoësäuremethylester, $C^6H^4<^{COOCH^3\ (1)}_{NO^2\ (2)}$, geht bei elektrischer Einwirkung in konzentrierter Schwefelsäure in Oxyanthranilsäuremethylester[3], $C^6H^3(COOCH^3)(NH^2)(OH)$, vom Schmelzp. 153° über.

o-Nitrobenzoësäureäthylester, $C^6H^4<^{COOC^2H^5}_{NO^2}$, giebt unter denselben Bedingungen Oxyanthranilsäureäthylester, $C^6H^3(COOC^2H^5)(NH^2)(OH)$, vom Schmelzp. 146°[3].

m-Nitrobenzoësäure, $C^7H^5NO^4 = C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{NO^2\ (3)}$, vom Schmelzp. 141° wird durch den Strom in 2%iger heisser, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung zu Azobenzoësäure reduziert[2].

Wird sie der Elektrolyse nach Gattermann unterworfen, so geht sie in 1,3,6-Amidosalicylsäure, $C^6H^3(COOH)(NH^2)(OH)$, über[4].

m-Nitrobenzoësäuremethylester, $C^6H^4<^{COOCH^3\ (1)}_{NO^2\ (3)}$, liefert nach Gattermann Amidosalicylsäuremethylester, $C^6H^3(COOCH^3)(NH^2)(OH)$, vom Schmelzp. 96°[5].

p-Nitrobenzoësäure, $C^7H^5NO^4 = C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{NO^2\ (4)}$, vom Schmelzp. 238°, wird, in 50%igem Alkohol gelöst, in 2%iger, mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung zu Azobenzoësäure reduziert[6]. — In sehr konzentrierter Schwefelsäure gelöst, ergiebt die Elektrolyse p-Amidophenolsulfosäure[7].

Anthranilsäure, o-Amidobenzoësäure, 2-Aminobenzoësäure, $C^7H^7NO^2 = C^6H^4<^{COOH\ (1)}_{NH^2\ (2)}$, wird durch elektrolytische Re-

---

[1] Tichanowitsch, Bull. d. St. Pétersbourg 4, p. 80; Chem. Centralbl. 1861, p. 613.
[2] G. Hostmann, Chem. Ztg. 17, p. 1099.
[3] Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1932.
[4] Seidel, daselbst 26, p. 1850.
[5] Seidel, daselbst 27, p. 1934.
[6] Hostmann, Chem. Ztg. 17, p. 1099.
[7] Clement und Noyes, Amer. Chem. J. 1894, 7, p. 511.

...tion ihrer wässerigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von — Nitrobenzoësäure (s. d.) erhalten[1]). — Sie bildet Blättchen oder ...metrische Krystalle vom Schmelzp. 144 bis 145°, ist sublimierbar und ...det eine blau schillernde, süss schmeckende, wässerige Lösung.

m-Nitro-p-Toluylsäure, 2-Nitro-p-Toluylsäure,

$C^8H^7NO^4 = C^6H^3{<}\begin{matrix} COOH & (1) \\ NO^2 & (3) \\ CH^3 & (4) \end{matrix}$, krystallisiert aus Alkohol in grossen monoklinen Prismen vom Schmelzp. 189 bis 190°. — Bei der elektrolytischen Reduktion[2]) in Schwefelsäure geht sie in Amidokresotinsäure, $C^6H^2{<}\begin{matrix} COOH & (1) \\ NH^2 & (3) \\ CH^3 & (4) \\ OH & (6) \end{matrix}$, über.

m-Nitro-p-Toluylsäuremethylester, $C^9H^9NO^4 = C^6H^3{<}\begin{matrix} COOCH^3 \\ NO^2 \\ CH^3 \end{matrix}$, liefert bei der Elektrolyse nach Gattermann den Amidokresotinsäuremethylester, $C^6H^3(COOCH^3)(NH^2)(CH^3)(OH)$, in langen, glasglänzenden Nadeln vom Schmelzp. 92°[3]).

m-Nitrocuminsäuremethylester,

$$C^{11}H^{13}NO^4 = C^6H^3{<}\begin{matrix} COOCH^3 & (1) \\ NO^2 & (3) \\ C^3H^7 & (4) \end{matrix},$$

bildet lange, salpeterartige Krystalle vom Schmelzp. 64°. Das elektrolytische Reduktionsprodukt wird durch Zusatz von Eis zur schwefelsauren Lösung abgeschieden und aus dem Sulfate mittelst neutralem schwefelsaurem Natron der Amidophenolester, $C^6H^2{<}\begin{matrix} COOCH^3 & (1) \\ OH & (2) \\ C^3H^7 & (4) \\ NH^2 & (5) \end{matrix}$, vom Schmelzp. 75 bis 76° abgeschieden[4]).

m-Nitrocuminsäureäthylester,

$$C^{12}H^{15}NO^4 = C^6H^3{<}\begin{matrix} COOC^2H^5 & (1) \\ NO^2 & (3) \\ CH(CH^3)^2 & (4) \end{matrix},$$

stellt eine unter teilweiser Zersetzung bei 290° siedende Flüssigkeit dar. — Derselbe geht bei der elektrolytischen Reduktion in Amidooxycuminsäureäthylester, $C^6H^2{<}\begin{matrix} COOC^2H^5 & (1) \\ OH & (2) \\ C^3H^7 & (4) \\ NH^2 & (5) \end{matrix}$, vom Schmelzp. 61° über.

o-Nitrozimmtsäure, $C^9H^7NO^4 = C^6H^4{<}\begin{matrix} CH:CH.COOH & (1) \\ NO^2 & (2) \end{matrix}$,

---

1) Hostmann, Chem. Ztg. 17, p. 1039.
2) Seidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1851.
3) Seidel, daselbst 27, p. 1934.
4) v. Olivekrona, daselbst 27, p. 1935.

schmilzt bei 240°. Setzt man sie der elektrolytischen Reduktion in konzentrierter Schwefelsäure aus, so bleibt ihr wie ihren Isomeren die doppelte Bindung erhalten und es entstehen Amidooxyzimmtsäure, $C^6H^3\begin{cases} CH:CH.COOH & (1) \\ NH^2 & (2) \\ OH & (5) \end{cases}$, die sich beim Erhitzen zersetzt [1]).

o-Nitrozimmtsäuremethylester,

$$C^{10}H^9NO^4 = C^6H^4\begin{cases} CH:CH.COOCH^3 & (1) \\ NO^2 & (2) \end{cases},$$

geht unter dem reduzierenden Einflusse des Stromes in Amidooxyzimmtsäuremethylester, $C^6H^3\begin{cases} CH:CH.COOCH^3 & (1) \\ NH^2 & (2) \\ OH & (5) \end{cases}$, vom Schmelzp. 178 bis 179° über [1]).

m-Nitrozimmtsäure, $C^9H^7NO^4 = C^6H^4\begin{cases} CH:CH.COOH & (1) \\ NO^2 & (3) \end{cases}$, krystallisiert in hellgelben, feinen Nadeln vom Schmelzp. 196 bis 197°. — Die elektrolytische Reduktion nach Gattermann liefert Amidocumarin in hellgelben Nadeln vom Schmelzp. 168° [2]).

m-Nitrozimmtsäureäthylester,

$$C^{11}H^{11}NO^4 = C^6H^4\begin{cases} CH:CH.COOC^2H^5 & (1) \\ NO^2 & (3) \end{cases},$$

bildet lange Spiesse vom Schmelzpunkt 78 bis 79° und bildet bei der Elektrolyse dasselbe Amidocumarin wie die freie Säure [2]).

Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure, 2-Phenolmethylsäure, $C^7H^6O^3 = C^6H^4\begin{cases} OH & (2) \\ COOH & (1) \end{cases}$, wird bei der Elektrolyse einer alkalischen Phenollösung mit Wechselströmen erhalten und entsteht auch bei längerer Einwirkung von Gleichstrom auf Salicin [3]). — Sie krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung in monoklinen Säulen, schmilzt bei 155 bis 156°, sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt und ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Eisenchlorid erzeugt in wässeriger Lösung eine charakteristische, violette Färbung.

m-Amidosalicylsäure, 5-Aminosalicylsäure, $C^7H^7NO^3 = C^6H^3\begin{cases} COOH & (1) \\ OH & (2) \\ NH^2 & (5) \end{cases}$, wird durch Elektrolyse einer Lösung von m-Nitrobenzoësäure in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt [4]). Es krystallisiert dabei das Sulfat aus, welches durch Erwärmen mit einer konzentrierten Lösung von neutralem, schwefligsaurem Natrium zersetzt wird, wobei die freie Amidosalicylsäure in centimeterlangen, farblosen Krystallen sich abscheidet, die, mit schwefliger Säure, Alkohol und Aether nachgewaschen, vollkommen luftbeständig sind. Sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Amidophenol.

---

[1]) Weinlig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1936.
[2]) v. Olivekrona, daselbst 27, p. 1937.
[3]) Tichanowitsch, Chem. Centralbl. 1861, p. 613.
[4]) Seidel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, p. 1850.

m-Amidosalicylsäuremethylester,

$$C^8H^9NO^3 = C^6H^3\begin{cases}COOCH^3 & (1)\\ OH & (2),\\ NH^2 & (5)\end{cases}$$

scheidet sich nach der Elektrolyse des m-Nitrobenzoësäuremethylesters in konzentrierter Schwefelsäure beim Zusatze von Eis als Sulfat krystallisiert ab. Versetzt man die Lösung desselben mit saurem schwefligsaurem Natrium, so scheidet sich der freie Ester in langen, seidenglänzenden Nadeln, die an der Luft verwittern, ab. Sie geben beim Erhitzen auf dem Wasserbade Krystallwasser ab und schmelzen, aus Benzol umkrystallisiert, in wasserfreiem Zustande bei 96°. Die wässerige Lösung des Esters giebt wie die der freien Säure mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung.

Oxyanthranilsäure, 6-Aminooxybenzoësäure[1]), $C^7H^7NO^3 = C^6H^3\begin{cases}COOH & (1)\\ OH & (3),\\ NH^2 & (6)\end{cases}$ entsteht durch Elektrolyse einer Lösung von o-Nitrobenzoësäure in konzentrierter Schwefelsäure als Sulfat, aus welchem sie durch Erwärmen mit neutralem schwefligsaurem Natrium frei gemacht wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sie sich in Form farbloser kleiner Nädelchen ab, welche sich bei 205° dunkel färben und gegen 230° unter Zersetzung schmelzen. Die ammoniakalische Lösung der Säure färbt sich beim Stehen an der Luft intensiv violett und reduziert Silberlösung in der Kälte. Die wässerige Lösung der freien Säure giebt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung[2]).

Das Sulfat, $C^6H^3.COOH.NH^2.OH,\ H^2SO^4$, krystallisiert aus Wasser in derben Krystallen.

Der Methylester, $C^8H^9NO^3 = CH^3\begin{cases}COO.CH^3 & (1)\\ NH^2 & (3),\\ OH & (6)\end{cases}$ welcher durch elektrolytische Reduktion des o-Nitrobenzoësäuremethylesters gewonnen wird, krystallisiert aus Wasser in derben, schwach bräunlich gefärbten Nadeln, welche bei 153° schmelzen.

Der ebenso dargestellte Aethylester,

$$C^9H^{11}NO^3 = C^6H^3\begin{cases}COOC^2H^5 & (1)\\ NH^2 & (3),\\ OH & (6)\end{cases}$$

bildet aus Wasser stark lichtbrechende Nadeln vom Schmelzp. 146° [2]).

6-Aminooxytoluylsäure,

$$C^8H^9NO^3 = CH^3.C^6H^2.(NH^2)(OH)COOH,$$

wird durch Elektrolyse von m-Nitro-p-Toluylsäure in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt[3]). — Sie krystallisiert aus Alkohol

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1934; s. auch Farbenfabriken vorm. Baeyer & Co., D.R.P. Nr. 77806 u. 79865.
[2]) Heider, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, p. 1933.
[3]) Seidel, daselbst **26**, p. 1851.

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

[illegible]

annimmt. Beim Erhitzen zersetzt sie sich. Konzentrierte Salzsäure führt sie bei 160° in Oxycarbostyryl über[1]). Ihr

Methylester, $C^{10}H^{11}NO^3 = C^6H^3 \begin{cases} CH.CH.COOCH^3 & (1) \\ NH^2 & (2), \\ OH & (5) \end{cases}$

der wie die Säure selbst aus o-Nitrozimmtsäuremethylester dargestellt wird, krystallisiert aus Alkohol in prächtigen goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 178 bis 179° [1]).

Amidocumarin, $C^9H^7NO^2 = NH^2.C^6H^3 \left\langle \begin{matrix} O - CO \\ \quad | \\ CH = CH \end{matrix} \right.$; (CH : O : NH² = 1 : 2 : 5) wird aus m-Nitrozimmtsäure oder deren Aethylester erhalten, wenn ihre Lösung in konzentrierter Schwefelsäure elektrolysiert wird; das Reaktionsprodukt neutralisiert man mit fester Soda[2]). Das Amidocumarin krystallisiert aus Wasser in langen, hellgelben Nadeln, welche bei 168° schmelzen. Es liefert ein Acetylderivat vom Schmelzp. 216 bis 217° und ein Benzoylderivat vom Schmelzp. 173°.

Phenylglycerinsäure, $C^9H^{10}O^4 = C^6H^5.CHOH.CHOH.COOH$, krystallisiert in glänzenden, monoklinen Blättchen, welche unter geringer Zersetzung bei 143 bis 144° schmelzen. Die konzentrierte Lösung ihres Kalisalzes wird bei der Elektrolyse an der Anode zu Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Benzaldehyd zerlegt[3]).

Nitroisophtalsäure, $C^8H^5NO^6 = C^6H^3(NO^2)(COOH)^2$, bildet grosse, dünne Blättchen, die unter geringer Bräunung bei 248 bis 249° schmelzen. Die elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung führt sie in das

Sulfat der Oxyamidoisophtalsäure über, welches in farblosen Blättern krystallisiert und aus welchem Wasser die freie Säure, $C^6H^2(NH^2)(OH)(COOH)^2 + H^2O$, in langen, farblosen Nadeln abscheidet, die bei 180° ihr Krystallwasser verlieren[4]).

Nitroterephtalsäure, $C^8H^5NO^6 = C^6H^3(NO^2)(COOH)^2$, bildet blumenkohlartige Aggregate vom Schmelzp. 270°. Die elektrolytische Reduktion führt zur

Amidooxyterephtalsäure, $C^6H^2(NH^2)(OH)(COOH)^2$, welche sich aus dem Reaktionsprodukte auf Zusatz von Wasser in Form orangegelber Kryställchen abscheidet, die sich in heissem Wasser fast farblos lösen.

Benzaldehyd, Bittermandelöl, $C^7H^6O = C^6H^5COH$, entsteht bei der Elektrolyse der Alkalisalze von Phenylglykolsäure, Phenylmilchsäure, Phenylglycerinsäure[3]); von Toluol in mit Schwefelsäure angesäuerter, alkoholischer Lösung[5]); von Atropin in Schwefelsäure[6]).

Es stellt eine aromatisch riechende Flüssigkeit vom Siedep. 180° dar, die an der Luft leicht in Benzoësäure übergeht. Benzaldehyd ozonisiert im Sonnenlicht den Sauerstoff.

---

[1]) Weinlig, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1936.
[2]) v. Olivekrona, daselbst 27, p. 1937.
[3]) Fraas, Ber. 27, p. 469.
[4]) Seidel, Ber. 26, p. 1852.
[5]) Renard, Jahresber. d. Chem. 1881, p. 352.
[6]) Bourgoin, Bull. Soc. chim. Paris 2, p. 12, 433.

Salicylaldehyd, o-Oxybenzaldehyd,

$$C^7H^6O^2 = C^6H^4\begin{matrix}COH \ (1) \\ OH \ (2)\end{matrix},$$

entsteht bei der Elektrolyse von Salicin[1]. Er bildet ein angenehm gewürzhaft riechendes Oel, welches bei —20° zu grossen Krystallen erstarrt. Der Aldehyd siedet bei 196,5° und hat ein spez. Gew. von 1,1731 bei 13,5°.

Naphtazarin, Dioxynaphtochinon, $C^{10}H^6O^4 = C^{10}H^4O^2(OH)^2$, wird durch Elektrolyse von $\alpha_1\ \alpha_4$-Dinitronaphtalin in Schwefelsäure gewonnen[2]. Zu dem Ende wird 1 Teil Dinitronaphtalin in 20 Teilen Schwefelsäure von z. B. 66° Bé. gelöst und bei ca. 130° der Einwirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt. Die Schwefelsäurelösung des Dinitronaphtalins, in welcher sich die Kathode befindet, ist von der Schwefelsäure, welche die Anode aufnimmt, durch ein geeignetes Diaphragma getrennt. Die Stromdichte ist $ND_{100} = 15$ Amp. Man unterbricht den Strom, wenn sich kein unverändertes Dinitronaphtalin vorfindet; dann kühlt man ab, giesst die Schmelze in Eiswasser und filtriert von ungelösten Bestandteilen ab. Das Filtrat enthält ein Zwischenprodukt[3], welches durch einstündiges Kochen in Naphtazarin übergeht. Dasselbe scheidet sich beim Erkalten der Lösung in äusserst reiner Form aus, wird filtriert und gewaschen und am besten in Teigform zum Färben und Drucken entweder als solches oder in Form seiner löslichen Verbindung mit Sulfiten verwendet[4].

Von Wichtigkeit ist, dass auch das direkte Nitrierungsprodukt von Naphtalin, welches ein Gemenge von $\alpha_1\ \alpha_4$- und $\alpha_1\ \alpha_3$-Dinitronaphtalin ist, in derselben Weise zur Naphtazarinbildung vorzüglich geeignet ist, so dass eine Trennung der beiden Isomeren unterbleiben kann.

Das Naphtazarin bildet sublimiert braune, glänzende Nadeln, die in Wasser nicht, in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe löslich sind.

Azoxybenzol, $C^{12}H^{10}N^2O = C^6H^5N — O — N — C^6H^5$, wird erhalten, wenn eine Lösung von Nitrobenzol in alkoholischer Kalilauge der Einwirkung des elektrischen Stromes unter Anwendung einer durch ein Diaphragma in zwei Abteilungen geteilten Zelle, verdünnter Kalilauge als Anodenflüssigkeit und einer Bleiplatte oder Quecksilberschicht als Kathode bei einer Stromdichte von 1 bis 2 Amp. pro Quadratdecimeter[5] ausgesetzt wird. — Es bildet lange, gelbe, rhombische Nadeln vom Schmelzp. 36°, ist in Wasser nicht, in Alkohol leicht löslich.

Azobenzol, $C^{12}H^{10}N^2 = C^6H^5N : N.C^6H^5$, entsteht unter denselben Bedingungen wie das Azoxybenzol und gleichzeitig mit ihm[5]. — Es krystallisiert in orangegelben, monoklinen Blättchen, die bei 68° schmelzen und bei 293° destillieren.

p-Azoxytoluol, $C^{14}H^{14}N^2O = (CH^3.C^6H^4)^2N^2O$, wird durch Elektrolyse von p-Nitrotoluol in alkalischer Lösung mit 1 bis 2 Amp. Stromdichte pro Quadratdecimeter gewonnen[5]. — Es bildet orangegelbe Nadeln oder monokline Prismen (aus Ligroïn) vom Schmelzp. 75°.

---

[1] Tichanowitsch, Chem. Centralbl. 1861, p. 613.
[2] Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. Nr. 79 406.
[3] Dieselbe, D.R.P. Nr. 76 922.
[4] Dieselbe, D.R.P. Nr. 41 518.
[5] Elbs, Chem. Ztg. 1893, p. 210.

p-Azotoluol, $C^{14}H^{14}N^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}N : N.C^{6}H^{4}CH^{3}$, entsteht in gleicher Weise wie das Azoxytoluol und neben demselben [1]. Es krystallisiert in roten Prismen vom Schmelzp. 55° und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig.

Hydrazobenzol, $C^{12}H^{12}N^{2} = C^{6}H^{5}NH.HNC^{6}H^{5}$, wird aus Nitrobenzol in alkalischer, alkoholischer Lösung durch Elektrolyse gewonnen, wenn man eine Stromdichte von 7 bis 9 Amp. pro Quadratdecimeter und eine Eisenplatte als Kathode wählt. Man erhält in 10 Stunden ca. 60 % der theoretischen Menge [2]. — Straub (D.R.P. Nr. 79731) arbeitet in folgender Weise: 75 kg Nitrobenzol werden in 460 l Alkohol von 96 % und 80 l Kalilauge ($2KOH + 1H^{2}O$) gelöst und bei 60 bis 80° so lange elektrolysiert, bis die Reduktion zum Hydrazobenzol beendet ist, was man an der gelblichweissen Farbe des Lösungsmittels erkennt. Der Alkohol wird dann abdestilliert und das ausgeschiedene Hydrazobenzol auf einem Filter gesammelt. Ausbeute 85 bis 90 % der Theorie.

In derselben Weise wie das Hydrazobenzol werden auch andere Hydrazoverbindungen dargestellt. Man verwendet nach Straub Bäder, die durch ein Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum geteilt sind. In den letzteren kommt die Lösung des zu reduzierenden Nitrokörpers. Der Anodenraum wird mit 10 bis 20 %iger Kalilösung oder der entsprechenden Kaliumcarbonatlösung bezw. der Lösung irgend eines anderen geeigneten Kaliumsalzes gefüllt. Die Anoden bestehen aus Metall, die Kathoden aus Metall oder Kohle. Die angewendete Stromstärke beträgt nicht über 17 bis 18 Amp. pro Quadratdecimeter und die Spannung 4 bis 5 Volt bei 60 bis 80°. Damit der Alkohol sich nicht verflüchtigt, ist der Kathodenraum geschlossen und mit Rückflusskühler versehen.

Das Hydrazobenzol bildet farblose Tafeln vom Schmelzp. 131°.

o-Hydrazotoluol, $C^{14}H^{16}N^{2} = CH^{3}.C^{6}H^{4}.NH.NH.C^{6}H^{4}.CH^{3}$, wird durch elektrolytische Reduktion von o-Nitrotoluol in alkoholischer Kalilauge unter Anwendung einer Eisenkathode und einer Stromdichte von 7 bis 9 Amp. pro Quadratdecimeter [3] erhalten. — Es bildet Blättchen, welche bei 165° schmelzen und bei höherer Temperatur in Toluidin und Azotoluol zerfallen.

Benzidin, p-Diamidodiphenyl, $C^{12}H^{12}N^{2} = NH^{2}.C^{6}H^{4}.C^{6}H^{4}.NH^{2}$, erhielt Häussermann bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf eine alkoholische, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Nitrobenzol [3], wenn er ein Platinblech als Kathode und eine Stromdichte von 7 bis 9 Amp. pro Quadratmeter anwandte. Daneben entstanden nur geringe Mengen von Azoxybenzol. — Das Benzidin krystallisiert aus Wasser in grossen, glänzenden Blättchen, die bei 122° schmelzen und weit oberhalb 360° unter teilweiser Zersetzung destillieren. Es ist leicht in heissem, sehr wenig in kaltem Wasser löslich und bildet mit Säuren gut krystallisierende Salze.

o-Tolidin, o-Diamidoditolyl, $C^{14}H^{16}N^{2} = \begin{matrix} CH^{3}.C^{6}H^{3}.NH^{2} \\ | \\ CH^{3}.C^{6}H^{3}.NH^{2} \end{matrix}$, wird in derselben Weise wie Benzidin aus o-Nitrotoluol gewonnen;

[1] Elbs, Chem. Ztg. 1893, p. 210.
[2] Häussermann, Chem. Ztg. 1893, p. 129 u. 209.
[3] Häussermann, Chem. Ztg. 1893, p. 129 u. 209.

nebenbei entsteht etwas o-Toluidin [1]. — Es bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 129° schmelzen, in Wasser schwer löslich sind, aber von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden.

p-Phenylendiamin, $C^6H^4(NH^2)^2$, entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von p-Amidoazobenzol, $NH^2C^6H^4.N^2.C^6H^5$; es bildet Krystalle, die bei 140° schmelzen und bei 267° destillieren. Bei der Elektrolyse des p-Phenylendiamins wird an der Anode ein schöner indigoähnlicher Farbstoff gebildet [2].

Pyridin, Chinolin, Alkaloide.

Pyridin, C^5H^5N, entsteht bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen; es stellt eine scharf und penetrant riechende Flüssigkeit vom Siedep. 114,8° und dem spez. Gew. 1,0033 bei $\frac{0^0}{4^0}$ dar, die in Wasser leicht löslich ist und sich mit Säuren zu Salzen verbindet.

Wird Pyridin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und diese Lösung der Elektrolyse unterworfen, so beobachtet man nach F. B. Ahrens an der Kathode die Abscheidung von Schwefel und starke Schwefelwasserstoffentwickelung; bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes wurde nur Pyridin wiedergewonnen.

Wird Pyridin in der 10fachen Menge 10%iger Schwefelsäure gelöst und in einer von 10%iger Schwefelsäure umgebenen Thonzelle mit einer Bleikathode und einer Stromdichte $D_{100} = 12$ Amp. elektrolysiert, so beobachtet man lange Zeit fast gar keine Wasserstoffentwickelung; erst allmählich nimmt dieselbe zu und wird schliesslich sehr lebhaft. Die Temperatur steigt bis gegen 55°. Unterbricht man die Reaktion nicht zu früh, so gelingt es, fast alles Pyridin in Piperidin überzuführen.

α-Methylpyridin, α-Pikolin, $C^6H^7N = CH^3.C^5H^4N$, ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 133,5° und dem spez. Gew. 0,96161 bei $\frac{0^0}{4^0}$. Es geht bei der elektrolytischen Reduktion in α-Pipekolin über (Ahrens).

Piperidin, Hexahydropyridin, $C^5H^{11}N$, stellte F. B. Ahrens durch elektrolytische Reduktion von Pyridin (s. o.), sowie von Nitrosopiperidin dar. — Es ist eine starke, nach Ammoniak und Sperma riechende, wasserhelle, leicht flüchtige Base vom Siedep. 105°.

Das Piperidin erfährt, in 30%iger Schwefelsäure gelöst, bei Anwendung von Platinelektroden, einer Anodenstromdichte $D_{100} = 16$ Amp. und einer Spannung von 4,6 bis 3,7 Volt keine Oxydation. Während des Versuches wurde die Zelle mit Wasser gekühlt, so dass die Temperatur 38° nicht überschritt.

Nitrosopiperidin, $C^5H^{10}(NO)N$, wird durch Behandeln von Piperidinchlorhydrat mit Natriumnitrit als gelbliches Oel vom Siedep. 218° und dem spez. Gew. 1,0659 bei 16,5° gewonnen. Dasselbe wurde von Ahrens elektrolysiert.

---

[1] Häussermann, Chem. Ztg. 1893, p. 129 u. 209.

[2] Foelsing. Zeitschr. f. Elektrochem. 2, p. 30.

An der Kathode entstand dabei Piperylhydrazin, $C^5H^{10}N.NH^2$, eine bei 143 bis 145° siedende, scharf riechende Base, Piperidin und Ammoniak. Gute Ausbeuten wurden erhalten bei Anwendung von 10%iger Schwefelsäure in 20facher Menge, einer Stromdichte von 14 Amp. auf 100 qcm und einer Spannung von 5 bis 6 Volt. Die Kathode bestand aus einer Bleiplatte; die Anoden waren zu beiden Seiten derselben angeordnet und bestanden aus Platinblechen; sie hingen in 10%iger Schwefelsäure. Die Nitrosolösung befand sich in einem Thonkasten.

An der Anode wurde bei den verschiedensten Versuchsbedingungen eine krystallisierte Base, $C^{10}H^{20}N^2$, gewonnen, welche jedenfalls ein Dipiperidyl darstellt. Dieselbe bildet aus Ligroïn prachtvoll ausgebildete, farblos durchsichtige, glänzende, grosse Krystalle vom Schmelzp. 91°, die in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn mehr oder weniger leicht löslich sind.

α-Pipekolin, α-Methylhexahydropyridin, α-Methylpiperidin, $C^6H^{13}N = CH^3.C^5H^9NH$, wird bei der Elektrolyse von α-Pikolin und von Nitroso-α-Pipekolin nach Ahrens gewonnen. — Es ist eine bei 120° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,86 bei 0°.

Nitroso-α-Pipekolin, $C^6H^{12}N^2O = CH^3.C^5H^9N.NO$, ist ein gelbes Oel, welches bei der elektrolytischen Reduktion unter bei Nitrosopiperidin näher angegebenen Umständen in α-Methylpiperylhydrazin, $CH^3.C^5H^9N.NH^2$, eine scharf riechende Flüssigkeit vom Siedep. 163°, α-Pipekolin und Ammoniak übergeht.

Chinolin, C^9H^7N, findet sich im Steinkohlenteer und entsteht auf mannigfache Weise bei der Zersetzung gewisser Alkaloide, sowie aus Nitrobenzol, Anilin, Glycerin und Vitriolöl. — Es stellt eine bei 241° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,1081 bei 0° und eigentümlichem Geruche dar.

F. B. Ahrens unterwarf dasselbe, in 10%iger Schwefelsäure gelöst, der Elektrolyse. Der Kathodenraum war ein Thonkasten, die Kathode eine Bleiplatte von 49 qcm wirksamer Oberfläche; als Anoden dienten zwei Platinbleche von je 30 qcm wirksamer Oberfläche, die zu beiden Seiten des Kathodenraumes angeordnet waren. Die Stromstärke betrug 8,5 Amp., die Spannung 5,5 Volt; die Reaktionstemperatur 53°. Die Elektrolyse dauerte 2 bis 3 Stunden.

An der Kathode entstand in fast quantitativer Ausbeute eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Base, welche nach der Reinigung ein fast weisses, unterhalb 100° schmelzendes Pulver lieferte von der Zusammensetzung C^9H^9N, welches mit Natriumnitrit und Salzsäure die Verbindung C^9H^8NNO einging. In geringer Menge entstand Hydrochinolin, $(C^9H^9N)^2$, vom Schmelzp. 161° und Tetrahydrochinolin, $C^9H^{11}N$, vom Siedep. 244°.

An der Anode tritt gleich nach Stromschluss eine tiefrote Färbung auf; das saure Reaktionsprodukt scheidet beim Stehen über Nacht glänzende, braune Nädelchen ab, die, in schwefelsaurer Lösung, Wolle gelblichgrün anfärben. Die Nadeln sind fast unlöslich.

Chinaldin, $C^{10}H^9N = C^6H^4 \begin{cases} CH:CH \\ N:C.CH^3 \end{cases}$, eine schwach chinolinartig riechende Flüssigkeit, siedet bei 246 bis 247°. Die elektrolytische

Reduktion erzeugt Hydrochinaldin, $C^{10}H^{10}N.NH$, eine amorphe, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, feste Base, und Tetrahydrochinaldin, $C^{10}H^{12}N.NH$, eine bei 246 bis 248° unter 709 mm Druck siedende Flüssigkeit, für welche die blutrote Farbenreaktion charakteristisch ist, welche ihre Salze in Eisenchlorid, Chromsäure und Ferricyankaliumlösungen hervorrufen.

4-Nitrochinolin, $C^9H^6N^2O^2$ = [Strukturformel: Chinolinring mit NO^2 in Stellung 4; Stellungen 1, 2, 3, 4, γ, β, α; N], bildet sehr feine, glänzende Nadeln, die über Schwefelsäure Krystallwasser abgeben und dann bei 72° schmelzen. Bei der elektrolytischen Reduktion nach Gattermann entsteht

1,4-Oxyamidochinolin, $C^9H^8N^2O$ = [Strukturformel: Chinolinring mit NH^2 oben, OH unten, N], welches aus der Lösung seines Sulfats, das in langen Nadeln krystallisiert, durch Natriumbicarbonat abgeschieden wird und bei 143° schmilzt.

Es bildet ein Dibenzoat, $C^9H^5N.O.OC.C^6H^5(NH.CO.C^6H^5)$, in farblosen, bei 205° schmelzenden Blättern und ein Diacetat, $C^9H^5N.O.OC.CH^3(NH.COCH^3)$, welches schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 206 bis 207° bildet [1]). Durch Schütteln der wässerigen Lösung des Sulfates mit Benzaldehyd erhält man die Benzylidenverbindung $C^9H^5N{<}^{N:CH.C^6H^5}_{OH}$.

1-o-Nitrochinolin, $C^9H^6N^2O^2$ = [Strukturformel: Chinolinring mit NO^2 in Stellung 1; Stellungen 1, 2, 3, 4, γ, β, α; N], krystallisiert aus kalten, alkoholischen Lösungen in zolllangen Spiessen vom Schmelzp. 88 bis 89°. Die elektrolytische Reduktion nach Gattermann führt zum

1-Amido-4-Oxychinolin, $C^9H^8N^2O$ = [Strukturformel: Chinolinring mit OH oben, NH^2 unten, N]. Dasselbe wird aus dem Sulfate mit Natriumacetat abgeschieden und so in Form von farblosen Kryställchen, die an der Luft schnell grün werden,

---

[1]) Heyl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1939. — Farbenfabriken vorm. Fr. Baeyer & Co., D.R.P. Nr. 80978.

erhalten. Beim Erhitzen zersetzt es sich. Es löst sich in Kali und Natron, die Lösungen scheiden nach kurzem Stehen an der Luft blaugrüne Niederschläge ab [1].

Das Sulfat, $C^9H^5N(NH^2)(OH)H^2SO^4$, wird aus dem elektrolytischen Reaktionsprodukte dadurch abgeschieden, dass man den Zellinhalt in das Drei- bis Vierfache Wasser giesst und die Lösung einige Zeit im Eisschranke stehen lässt; sie erstarrt dann zu einem Haufwerke gelber Krystalle, die aus schwefelsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert werden.

Das Diacetat, $C^9H^5N(NH.C^2H^3O)(O.C^2H^3O)$, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, die bei 153 bis 154° schmelzen und an der Luft leicht nachdunkeln.

Das Dibenzoat, $C^9H^5N(NH.C^7H^5O)(O.C^7H^5O)$, bildet derbe Prismen vom Schmelzp. 180°.

4-Nitro-3-Toluchinolin, $C^{10}H^8N^2O^2$ = [Strukturformel: NO^2 in 4, H^3C in 3, N], scheidet nach der elektrolytischen Reduktion in Schwefelsäure nach mehrtägigem Stehen im Eisschranke direkt in schwefelgelben Krystallen das Sulfat des

4-Amido-1-Oxy-3-Toluchinolins,

$C^{10}H^{10}N^2O$ = [Strukturformel: NH^2, H^3C, OH, N],

aus, welches, aus dem schwefelsauren Salze mit Soda abgeschieden und aus Wasser umkrystallisiert, lange, bräunlichgelbe Nadeln vom Schmelzp. 123° bildet [2]. —

Arbeiten, welche sich mit der elektrolytischen Einwirkung auf Pflanzenalkaloide beschäftigen, giebt es sehr wenige und diese besitzen keine grosse Bedeutung. Sie finden sich im historischen Teile erwähnt.

Farbstoffe.

Auf dem Gebiete der Farbstoffe hat die Elektrochemie — wenigstens so weit bekannt — noch keine grossen Erfolge zu verzeichnen. Wohl hat man beobachtet, dass der elektrolytische Sauerstoff aus Anilin, seinen Homologen und Verwandten Farbstoffe zu erzeugen vermag, doch sind dieselben in seltenen Fällen isoliert und identifiziert worden. Eine systematische Behandlung dieser chemischen Verbindungen ist daher

[1] Heyl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1939. — Farbenfabriken vorm. Fr. Baeyer & Co., D.R.P. Nr. 80978.
[2] Heyl, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 27, p. 1941.

zur Zeit noch nicht angebracht, und es wird genügen, in kurzen Zügen den Weg anzudeuten, welchen man bisher eingeschlagen hat.

Leitet man durch eine wässerige Lösung eines Anilinsalzes unter Benutzung von Platin- oder Kohleelektroden den elektrischen Strom, so bildet sich an der Anode ein indigblauer Niederschlag, der vorzugsweise aus Anilinschwarz $(C^6H^5N)^x$ besteht[1][2]; dasselbe kann durch Behandeln mit Wasser und Alkohol von den anderen Farbstoffen befreit und als sammetschwarzes Pulver erhalten werden. Es ist bekannt, dass in den seltensten Fällen die Darstellung von Anilinschwarz in den Farbenfabriken vorgenommen wird, dass man es vielmehr in der Regel direkt auf der Faser erzeugt; in ähnlicher Weise soll auch das elektrisch abgeschiedene Anilinschwarz verwendet werden. Man sulfuriert dazu den Farbstoff durch Schwefelsäure und löst die Sulfosäuren in Alkalilauge; durch nascierenden Wasserstoff, der ja auch elektrolytisch zur Verfügung steht, werden die blauvioletten Lösungen entfärbt, worauf man das so gebildete „Anilinweiss“ als Küpe benutzt.

In ähnlicher Weise entstehen durch elektrolytische Behandlung von Lösungen der Toluidine, Alkylaniline, des Diphenylamins[3]) und p-Phenylendiamins[4]) gelbe, braune, rote, violette und blaue Farbstoffe.

Nach Göppelsröder ist der elektrische Strom auch befähigt, Substitutionen zu veranlassen; so soll Fuchsin methyliert werden, wenn man es in wässerig-methylalkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas Jodkalium längere Zeit elektrolysiert.

Alizarin, $C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C^6H^2<\genfrac{}{}{0pt}{}{OH\ (1)}{OH\ (2)}$, und

Purpurin, $C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C^6H\begin{cases}OH\ (1)\\OH\ (2)\\OH\ (4)\end{cases}$,

bildet sich bei der Einwirkung des elektrischen Stromes auf ein Gemisch von Anthrachinon, $C^6H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C^6H^4$, und geschmolzenem Aetzkali an der Kathode.

Ebenfalls an der Kathode geht die Bildung der Indigoküpe vor sich; das Indigblau,

$$C^{16}H^{10}N^2O^2 = \begin{matrix}C^6H^4 - CO - C = C - CO - C^6H^4,\\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad |\\ \quad\quad\quad NH \quad\quad\quad NH\end{matrix}$$

ist ein neutraler Farbstoff, weder sauer noch basisch. Suspendiert man ihn in Natronlauge und wirkt reduzierend ein, so entsteht eine völlig farblose Lösung, welche das um zwei Wasserstoffatome reichere Indigweiss, $C^{16}H^{12}N^2O^2$:

---

[1]) Coquillion, Compt. rend. 81, p. 408.

[2]) Göppelsröder, Etudes électrochim. des dérivés du benzol. Mulhouse 1876. — Elektrolytische Darstellung der Farbstoffe. Reichenberg i. B. 1885. — Farbelektrische Mitteilungen. Mülhausen 1889. — Studien über die Anwendung der Elektrolyse zur Darstellung, Veränderung und Zerstörung der Farbstoffe in Gegenwart oder Abwesenheit vegetabilischer oder animalischer Fasern. Mülhausen 1891.

[3]) Göppelsröder, l. c.

[4]) Fölsing, Zeitschr. f. Elektrochem. 2, p. 30.

$$\underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + H^2 = \underset{\text{Indigweiss}}{C^{16}H^{12}N^2O^2}$$

enthält. Das Indigweiss lässt sich der Faser imprägnieren und geht an der Luft wieder in Indigblau über. Diese Reduktion des Indigblaus zu Indigweiss lässt sich gut elektrolytisch ausführen, nur geht dabei die Reaktion leicht zu weit und führt zu Zersetzungsprodukten des Indigweiss.

Triphenylmethanfarbstoffe erhält die Gesellschaft für chemische Industrie [1]) auf elektrochemischem Wege, indem sie diejenigen Nitroleukokörper der Triphenylmethanreihe, welche eine Nitrogruppe in Parastellung zur Methangruppe enthalten, bei Gegenwart von Säuren elektrolytisch reduziert. So verwendet sie zur Farbstoffbildung p-Nitrodiamidotriphenylmethan; p-Nitrodiamido-o-Ditolylphenylmethan; p-Nitrotetramethyl- (bezw. Aethyl-) Diamidotriphenylmethan; p-Nitrodimethyl- (bezw. Aethyl-) Diamido-o-Ditolylphenylmethan; p-Nitrodimethyl- (bezw. Aethyl-) Dibenzyldiamidotriphenylmethandisulfosäure; p-Nitrodibenzyldiamido-o-Ditolylphenylmethandisulfosäure.

Man gewinnt z. B. p-Rosanilin, $\begin{matrix} H^2N.C^6H^4 \\ H^2N.C^6H^4 \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} C^6H^4NH^2 \\ OH \end{matrix}$, durch elektrolytische Reduktion von 10 Teilen p-Nitrodiamidotriphenylmethan in 50 Teilen konzentrierter Schwefelsäure unter Anwendung eines Thondiaphragmas und von Strömen von 3 Amp. Dichte und 6 Volt Spannung. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, dass sich das mit Natriumacetat ausgefällte Reaktionsprodukt in Wasser vollkommen klar löst. Dann wird der Zelleninhalt mit 0,5 Teilen Wasser verdünnt, von etwa ausgeschiedenem Schwefel abfiltriert und die Farbbase vorsichtig mit Ammoniak gefällt.

O. Fischers Paranitrobittermandelölgrün [2]) wird in derselben Weise durch elektrolytische Reduktion von 10 Teilen p-Nitrotetramethyl- (bezw. Aethyl-) Diamidotriphenylmethan in 50 Teilen konzentrierter Schwefelsäure oder 50%iger Essigsäure erhalten. Die Reduktion wird so lange fortgesetzt, bis eine mit Wasser verdünnte Probe, mit Natriumacetat versetzt, keine unveränderte Nitrobase an Aether abgiebt. Dann wird die Lösung mit 2 bis 3 Teilen Wasser versetzt, eventuell filtriert, und der Farbstoff mit Natriumacetatlösung und Kochsalz gefällt. Seine Reinigung geschieht durch das Acetat, welches aus verdünnter Essigsäure in schönen, grün schimmernden Nädelchen krystallisiert.

Ein dunkelvioletter Farbstoff wird in derselben Weise aus p-Nitrodibenzyldiamidoditolylphenylmethandisulfosäure in konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Farbstoffe der Methylenblaugruppe, obenan das Methylenblau, $N\!<\!\begin{matrix} C^6H^3-N=(CH^3)^2 \\ \quad >S \\ C^6H^3=N=(CH^3)^2 \\ \qquad \diagdown Cl \end{matrix}$, werden durch Elektrolyse

[1]) D.R.P. Nr. 84607.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, p. 2528.

einer Schwefelwasserstoff enthaltenden Lösung von p-Amidodimethylanilin und analogen Körpern in verdünnter Schwefelsäure und Oxydation der zunächst entstehenden Leukoverbindungen erhalten [1]).

Es versteht sich von selbst, dass man da, wo der elektrische Strom zur Farbstoffbildung geeignet ist, ihn häufig direkt zum Färben auf der Faser wird verwenden können; da andererseits unter dem Einflusse der Stromwirkung auch Farbstoffe zerstört werden, so kann man durch geeignete Vorkehrungen mit Hilfe der Elektrolyse die mannigfachsten Aufgaben in der Färberei, Druckerei etc. lösen, wie Göppelsröder [2]) in seinen unten angeführten Schriften klargelegt hat.

Farbstoffe „unbekannter Konstitution" aus natürlichen Farbhölzern mit Hilfe des elektrischen Stromes zu gewinnen, hat Göppelsröder und neuerdings Fölsing unternommen.

Hämateïn, $C^{16}H^{12}O^{6}$, wird aus Blauholz oder Kampecheholz, in welchem Hämatoxylin, $C^{16}H^{14}O^{6}$, als Glukosid enthalten ist, durch Oxydation hergestellt. Vorteilhaft bedient man sich zu seiner Gewinnung aus geklärtem Blauholzextrakte der Elektricität [3]). Zu dem Zwecke elektrolysiert man mit Nickelinelektroden bei 12° mit 12 Amp. und 60 Volt ½ Stunde lang, worauf man im Vakuum auf 25° Bé. eindampft. Bei langsamer Abkühlung krystallisiert dann der grösste Teil des Hämateïns in kleinen roten Krystallen oder in dunkelgrün metallglänzenden, im durchfallenden Lichte roten Massen aus.

Brasileïn, $C^{16}H^{12}O^{5}$, entsteht nach Fölsing in ähnlicher Weise. Eine Abkochung von Rotholz wird zunächst zur Fällung von Eiweissstoffen, Wachs und Harz plötzlich mittelst Oberflächenkühlers von 80° auf 10° abgekühlt; das Filtrat — die Flotte — wird mit Nickelinelektrodenplatten ½ Stunde lang einem Strome von 12 Amp. und 60 Volt ausgesetzt und der sich an der Anode absetzende schwammige Niederschlag durch eine Bürstenvorrichtung kontinuierlich abgestrichen. Das Reaktionsprodukt liefert dann durch Eindampfen auf 20° Bé. nach dem Erkalten ein mit kleinen, silberbronzeglänzenden Brasileïnkrystallen durchsetztes Extrakt.

---

[1]) D.R.P. Nr. 31852.

[2]) L. c. und Oesterreichs Wollen- u. Leinenindustr., 5. Jahrg. 1885 u. 6. Jahrg. 1886: „Ueber Darstellung der Farbstoffe, sowie über deren gleichzeitige Fixation auf den Fasern mit Hilfe der Elektrolyse".

[3]) Fölsing, D.R.P. Nr. 80036.

Anwendung des elektrischen Stromes in verschiedenen Gewerben.

Elektrische Rübensaftreinigung.

Der Gedanke, den elektrischen Strom zum Reinigen von Zuckersäften zu verwenden, ist nicht neu; eine ganze Anzahl von Patenten ist auf derartige Verfahren erteilt worden [1], doch ist keins derselben zur Ausführung gelangt. Erst seit kurzem hat man Betriebsversuche mit einem elektrischen Reinigungsverfahren von Behm, Dammeyer und Schollmeyer gemacht [2].

Nach diesem Verfahren wird der Saft von der Diffusion in zwei Vorwärmer gebracht; in dem zweiten erhält er eine Temperatur von 58 bis 60° R. und tritt nun in das elektrische Scheidegefäss; in diesem sind 7 Zink- oder Aluminiumelektroden eingehängt, welche etwa 80 cm in den Saft hineinragen. Die Zelle ist ein eiserner viereckiger Kessel, der durch eine Scheidewand in zwei Teile geteilt ist, von denen jeder 1500 l Inhalt hat. Die beiden Abteilungen werden abwechselnd mit dem Safte gefüllt, der dann während 10 Minuten mit einem Gleichstrome von 50 bis 60 Amp., entsprechend einer Stromdichte von 7 bis 14 Amp. pro Quadratmeter, und 6 bis 8 Volt elektrolysiert wird. Dabei bildet sich am negativen Pole ein gelatinöser, grünlich-grauer Niederschlag, mit dessen Dicke sich der Widerstand mehr und mehr vergrössert, weshalb alle 8 Tage der Strom zur Reinigung umgekehrt wird, wobei die entwickelten Gase die Niederschlagsschicht abheben.

Der elektrisch behandelte Saft wird filtriert und mit Kalk geschieden.

Die Kosten der Einrichtung beschränken sich auf 2 oder 3 Tröge aus Eisenblech; der Verbrauch an Elektrodenmaterial soll nicht in Betracht kommen.

Um ein Urteil über das Verfahren zu erhalten, stellte Dammeyer die mit demselben in der Zuckerfabrik Ottleben erhaltenen Betriebsresultate zusammen [3]. Danach betrug die Durchschnittsanalyse der

---

[1] Cf. Stift, Wochenschr. des Oesterr. Centralvereins 1893, Nr. 1.
[2] D.R.P. Nr. 76853.
[3] Elektrochem. Zeitschr. 1895, 2, p. 34.

Füllmasse des ersten Produktes aus den Campagnen 1887/88 bis 1893/94 ohne elektrische Scheidung bei 3¼ % Kalkzusatz

Zucker	87,1 %
Organ. Nichtzucker	4,05 „
Salze	3,28 „
Wasser	5,27 „

Die Durchschnittsanalyse der Füllmasse des ersten Produktes aus der Campagne 1894/95 mit elektrischer Scheidung und 2 % Kalkzusatz betrug

Zucker	89,3 %
Organ. Nichtzucker	3,67 „
Salze	2,65 „
Wasser	4,98 „

Als Parallelversuch wurde in der Campagne 1894/95 14 Tage ohne elektrische Scheidung gearbeitet, wobei die Füllmasseanalyse bei 3 % Kalkzusatz ergab

Zucker	86,8 %
Organ. Nichtzucker	4,31 „
Salze	3,31 „
Wasser	5,58 „

Die Nachprodukte aus der 14tägigen Rübenverarbeitung ohne elektrische Scheidung wurden für sich verarbeitet (s. u.).

Das Durchschnittsrendement des fabrizierten Zuckers vom ersten Produkte aus der Campagne 1894/95 ist = 93,7.

Campagne	Ausbeute auf Rüben berechnet	Polarisation des Zuckers	Asche	Rendement
II. und III. Produkt ohne elektrische Scheidung:				
1887/88	1,43 %	90,05	2,59	78,8
1888/89	1,40	92,20	2,39	80,25
1889/90	1,55	91,87	2,56	79,07
1890/91	1,63	91,16	2,57	78,31
1891/92	1,64	91,57	2,47	79,22
1892/93	1,57	91,08	2,45	78,83
1893/94	1,17	92,60	2,30	81,10
Durchschnitt:	1,56	91,63	2,47	79,28
II. und III. Produkt mit elektrischer Scheidung:				
1894/95	1,85 %	93,7	1,6	85,7
14tägiger Parallelversuch ohne elektrische Scheidung:				
1894/95	1,62 %	92,3	2,15	81,55

Ein sehr ähnliches Verfahren wollen P. H. van der Weyde und O. Lugo[1] in Anwendung bringen. Sie erhitzen den Diffusionssaft auf 95° und bringen ihn dann in flache Behälter mit Aluminium-

[1] Oesterr. Pat. vom 24. März 1894.

elektroden bezw. mit Anoden aus Aluminium und Kathoden aus Kohle oder einem anderen, keine Nebenwirkung ausübenden Stoffe. Die Stromspannung soll 4 bis 5 Volt, die Reaktionsdauer 5 bis 10 Minuten betragen.

Schliesslich sei noch das Verfahren von Javaux, Gallois und Dupont kurz beschrieben. Dasselbe will sämtlichen Zucker des Saftes als weisse Ware gewinnen, ohne zur Behandlung mit Kohlensäure schreiten zu müssen und ohne Rückstände und Melasse zu erhalten [1]:

Der Saft wird mit Kalk oder Baryt versetzt und auf 85 bis 90° C. erhitzt; die so behandelten Säfte müssen schwach alkalisch sein, um Inversion zu vermeiden und gleichzeitig eine Menge organischer Verunreinigungen auszufällen. Man filtriert und elektrolysiert und zwar in folgender Weise. Die filtrierten Säfte fliessen in Abteilungen, welche durch poröse Diaphragmen gebildet werden; die Abteilungen für die Säfte sind von den Abteilungen für Wasser getrennt. Die Anoden tauchen in den Zuckersaft; sie bestehen aus Platten von Oxyden des Mangans oder Aluminium für eine Reihe von Bottichen und aus Bleiplatten für die zweite Reihe, in welche der Saft gelangt, nachdem er die erste Serie passiert hat. Die Kathoden der mit Wasser gefüllten Abteilungen können aus Kohle, Eisen oder anderen in Alkalien unlöslichen Stoffen bestehen.

Unter der Wirkung des Stromes werden die fremden Beimengungen zersetzt; die frei gewordenen Säuren werden durch die Anodenmaterialien gebunden, während die basischen Bestandteile in die Kathodenräume wandern.

Es ist sehr vorteilhaft, die Säfte zuerst mit Manganoxydanoden zu behandeln, weil die ersten durch den Strom in Freiheit gesetzten Säuren mit diesen Anoden vollkommen unlösliche Verbindungen bilden. Andererseits ist das leicht zu regenerierende Blei am Schlusse der Elektrolyse von grossem Vorteile.

Nach Beendigung der Elektrolyse lässt man den Saft von dem Bleiniederschlage ab, filtriert ihn und giebt, falls sich noch Spuren von Blei im Safte vorfinden sollten, Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzu, wobei Bleiphosphat ausfällt; die überschüssige Phosphorsäure wird durch Kalk entfernt.

Nach Filtration geht die weitere Verarbeitung des Saftes ihren gewöhnlichen Gang.

Gärungsindustrien.

Der Nutzbarmachung des elektrischen Stromes für die Gärungsindustrien wird von verschiedenen Seiten eine grosse und weitgehende Bedeutung beigelegt, doch hat dieselbe bisher eine praktische Verwendung nicht gefunden. Es wird daher genügen, die Richtung, in welcher derartige Versuche gemacht worden sind, kurz anzudeuten.

Moller [2]) beobachtete, dass bei Einwirkung des elektrischen Stromes auf Flüssigkeiten, welche verschiedene Mikroorganismen enthalten, unter bestimmten Umständen nur eine bestimmte Gattung derselben lebensfähig bleibt. Man kann auf diese Weise Hefe nicht nur

[1]) L'Electricien 1894, **207**, p. 394.

[2]) Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerindustrie 1895. — Elektrot. Anz. 1895. — Elektrochem. Zeitschr. 1895, p. 118.

frei von Verunreinigungen erhalten, sondern auch durch Anwendung einer bestimmten, stets gleichen Stromstärke die gewünschte Hefeart dauernd erhalten und vor Degeneration schützen. Zu dem Zwecke wird die Maische nach dem Verzuckerungsprozesse direkt auf die Anstelltemperatur von 15 bis 18° C. abgekühlt. Während der Abkühlung lässt man einen Strom bis zu 5 Amp., je nach Konzentration der Maische, einwirken. Sehr vorteilhaft erwiesen sich dabei Aluminiumplatten als Anoden, da Aluminiumsalze günstig für die Ernährung der Hefe sein sollen. Die zur Anstellung dienende Mutterhefe wird ebenfalls mit einem Strome von der für die bestimmte Hefeart passenden Stärke elektrisch behandelt, indem das Metallgefäss in den positiven Stromkreis eingeschlossen wird. Man lässt den Strom so lange wirken, bis alle fremden Fermente in der Hefe getötet sind, wozu bei 5 Amp. Stromstärke meistens ca. 15 Minuten erforderlich sind. Die sodann reine Hefe wird mit gekühlter Maische vorgestellt und während der sofort eintretenden rapiden Hefevermehrung noch mit demselben Strome behandelt. Dadurch soll eine grosse Menge reiner und kräftiger Hefe erzeugt werden, welche, der übrigen Maische zugesetzt, in dieser eine reine Gärung und rasches Hefewachstum erzeugt. Im weiteren Verlaufe soll man dann eine absolut spaltpilzfreie Hefe von einer ganz bestimmten, immer gleichen spezifischen Form, welche in der Hauptmaische nur eine reine, günstig verlaufende Gärung erzeugen kann, erhalten. Bei Anwendung dieses Verfahrens fällt die Säuerung fort; Nebengärungen treten nicht ein, so dass die Ausbeute steigt; die Gärung verläuft normal ohne Schaumbildung; Lüften ist infolge der Sauerstoffentwickelung an der Anode überflüssig, und der entstehende Alkohol ist frei von Fuselölen.

Weiter ist der elektrische Strom zur Reinigung von Rohsprit herangezogen worden. Gleichstrom und Wechselstrom sollen sich dabei zur Entfuselung des Alkohols in gleicher Weise bewähren. Man hat auch vorgeschlagen, den Rohsprit mit Natriumbisulfit zu versetzen und auf diese Lösung Wechselströme einwirken zu lassen; die dabei entstehende schweflige Säure soll dann auf die Aldehyde und Ketone reduzierend einwirken.

Auch für die Kellerbehandlung der Weine soll der elektrische Strom von erheblichem Werte sein, indem durch seine Einwirkung junge Weine rasch Bouquet erhalten und den Charakter älterer Jahrgänge annehmen; gleichzeitig soll dabei durch Tötung von Bakterien eine Sterilisierung der Weine erfolgen [1]); endlich lässt sich auch der Säuregehalt durch die Stromwirkung herabmindern.

Inwieweit alle diese Beobachtungen und Versuche die Feuerprobe bei der Uebertragung in den Grossbetrieb bestehen werden, bleibt abzuwarten.

Elektrische Gerbung.

Die Beschleunigung der Gerbedauer, ohne Beeinträchtigung der Qualität des erzeugten Leders, ist das hauptsächlichste Ziel des elektrischen Gerbeverfahrens.

---

[1]) D.R.P. Nr. 58157 u. 58639.

Schon 1850 versuchte Crosse, den elektrischen Strom der Gerbung dienstbar zu machen [1]); 1860 folgten ihm A. Ward und 1861 W. Rehn auf diesem Wege.

1871 stellte Meritens [2]) wohl zuerst im grossen Versuche mit dem elektrischen Gerbeverfahren an; es geschah in der Wladimir-Gerberei zu St. Petersburg, wo man sich vollständig an das alte Gerbeverfahren anschloss, die Häute in Gruben anhäufte und den Gleichstrom — auch Induktionsströme — durch Zinkplatten unten und oben einführte.

Aehnlich verfuhren Lucien, Gaulard [3]), Piccard und Webber Rhodes. Später liess man die Häute unter gleichzeitiger elektrischer Behandlung und unter Zusatz von etwas Terpentinöl rotieren; es hiess jedoch, dass man sich die Elektricität sparen könnte, wenn man für das andere sorgte.

Abom und Landin in Norköping führten 1887 [4]) Wechselstrom ein. Huldstrand verbesserte deren Verfahren, welches 1891 auf der elektrotechnischen Ausstellung in Frankfurt a. M. von Zerener [5]) vorgeführt wurde. Die Häute, schwere Vaches, waren von Philippi in Bonames zubereitet; die Brühe bestand aus Eichenlohe, oder Eichenlohe und Fichtenlohe für Kalbfelle, unter Zusatz von etwas Valonea bezw. Sumach bei herannahender Gare. Der Strom von 43 Volt und 50 Amp. wurde meist auf 5 bis 7 Stunden täglich angestellt und trat durch Kupferplatten von 0,5 mm in die Bütten von $1{,}5 \times 1 \times 1{,}2$ m ein; die Häute wurden öfter umgehängt.

Nach der Gerberzeitung vom 6. März 1892 war das so gewonnene Oberleder sehr gut, und das Unterleder unter Berücksichtigung der Schwierigkeiten solcher Schaugerbung überraschend gut gelungen.

Ein Fortschritt wurde durch Worms und Balé und durch Groth erzielt, der zu bedeutenden, praktischen Erfolgen führte.

Der Worms und Balésche Apparat (Fig. 281) [6]), welcher die Verbindung von Bewegung und Strom ermöglicht, hat die Form einer Trommel von 3,5 m Durchmesser und 2,5 m Länge; er fasst etwa 12000 Liter und ist im Innern des Cylindermantels in regelmässigen Abständen mit kurzen, geglätteten Zapfen gespickt. Am Cylindermantel befinden sich in gleichmässiger Entfernung voneinander vier quadratische Mannlöcher, welche durch Klappen mit Bajonettverschluss dicht verschlossen werden können, ferner sind in der Mitte des Mantels in gleichen Abständen vier Hähne angebracht, welche zum Ablassen der Brühen dienen. Die Trommel dreht sich um ihre Axe, welche ihre Lager in gusseisernen Trägern hat; die Trommel ist so aufgestellt, dass ungefähr zwei Drittel derselben über dem Fussboden sich befinden, während das letzte Drittel in eine cementierte, geneigte Längsrinne hineinragt, welche den Zweck hat, die abgelassenen Brühen aufzunehmen und einem Sammelbecken zufliessen zu lassen.

---

[1]) Fölsing, Vortrag, gehalten auf der II. Hauptversammlung der deutschen elektrochem. Gesellschaft. Juni 1895.

[2]) Chem. Industr. 1893, p. 144.

[3]) Elektrot. Zeitschr. 1892, p. 92.

[4]) D.R.P. Nr. 2052 vom 15. Dez. 1877 und 27273 vom 25. Aug. 1883.

[5]) D.R.P. Nr. 40884 vom 16. Sept. 1886.

[6]) D.R.P. Nr. 41516 vom 29. März 1887.

Der elektrische Gleichstrom wird von einer kleinen Grammecompoundmaschine geliefert, läuft in übersponnenen Drähten auf zwei isolierte Klemmen, von da durch Federn, welche auf zwei rund um die Trommel gelegte Kupferstreifen schleifen, welche ihrerseits je mit ihren

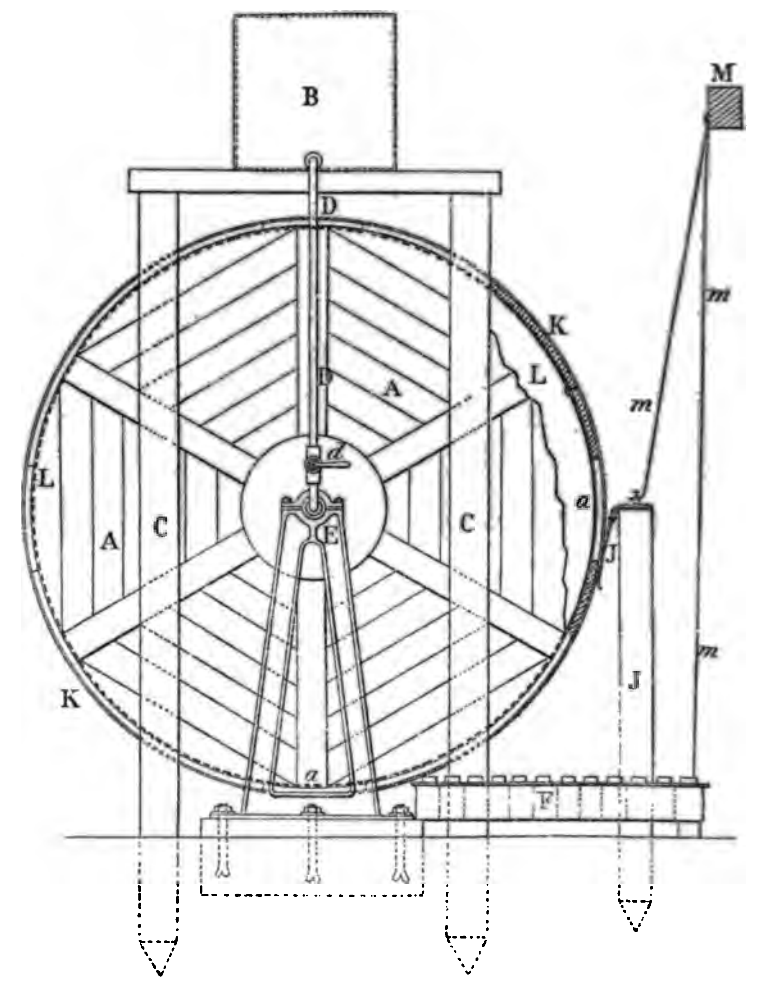


Fig. 281. Apparat zur elektrischen Gerbung.

Elektroden in Verbindung stehen. Die Elektroden bestehen aus Kupferdraht und sind am inneren Cylindermantel befestigt.

Will man eine Gerbung vornehmen, so werden die wie gewöhnlich mit Kalk zubereiteten Häute — ca. 700 kg — durch ein Mannloch in die Trommel gebracht; man fügt ca. 5000 Liter Eichenextraktlösung von 3° Bé. und für jede Trommel zwei Handfässchen Terpentinöl hinzu, worauf die Mannlöcher dicht verschlossen werden. Die Trommel wird in Bewegung gesetzt und der Strom geschlossen. Man arbeitet

mit Strömen von 11,5 Amp. und 74 Volt. Man hält an, wenn die Temperatur über 25° steigt.

Da die positiven Kupferdrähte angegriffen werden, so wechselt man gelegentlich die Stromrichtung.

Eine Behandlung von 24 bis 100 Stunden soll 3 bis 15 Monate des alten Verfahrens ersetzen.

Ein Hauptfehler des Verfahrens besteht nach Fölsing in der Trommelwalke, welche das Leder erfahrungsmässig weich, locker und lappig macht.

Groth erzielte bessere Erfolge, indem er die Häute in Rahmen spannte; dadurch wurde der Gerbeprozess aber erheblich verlängert.

Pieper[1]) verbindet die zum Einspannen der Häute dienenden Stangen mit dem einen Pole, sobald sie aus der Flüssigkeit heraustreten; der Trommelzapfen ist hohl und enthält ein durch eine Längsscheidewand geteiltes Rohr, dessen eine Abteilung sich in einem Luftrohre fortsetzt, während die andere mit einem nach unten gerichteten, abnehmbaren Flüssigkeitsrohre verbunden ist.

Fölsing stellt als erste Bedingung für die Schnellgerbung das Gerben mit gereinigtem, von Harzen, Pflanzenschleim und Farbstoffen befreitem Extrakte fest. Um die Reinigung zu vollführen, bringt er die Lauge aus Eichenlohe, Divi-Divi u. s. w. auf 4° Bé. und fügt zu 10000 Litern 500 g Oxalsäure und 2 kg Kochsalz, einzeln gelöst, hinzu, erhitzt auf 60° und elektrolysiert. Der Strom zerlegt Oxalsäure und Kochsalz und schlägt Harze, Cellulose und Farbstoffe nieder[2]).

Sein deutsches elektrisches Gerbeverfahren gestattet, leichte und schwere Ledersorten in 3 bis 6 Tagen marktfähig herzustellen.

Der Apparat ist folgendermassen eingerichtet:

In einer Grube oder einem Gerbebecken mit doppeltem Siebboden hängen die Häute; aus einer benachbarten Grube wird die Gerbstoffbrühe durch eine stark wirkende Pumpe — 600 bis 1000 Liter pro Sekunde — in das Gerbebassin, in dem die Häute hängen, hineingepumpt, und der Druck durch das Sieb gleichmässig verteilt. Das Gerbebecken ist mit einem Ueberlaufrohre nach dem benachbarten Bassin versehen; von hier beginnt der Kreislauf durch die Pumpe von neuem.

Das Gerbebecken hat einen Fassungsraum von 15000 Litern; es ist 3 m lang, 2,05 m tief und 2 m breit. An den Längswandungen des Bassins befinden sich die vernickelten Kupferelektrodenplatten, so dass der Strom quer durch die Häute passieren muss.

Ueber dem Brühebassin ist noch ein kleines Extraktreservoir angebracht, um die Gerbstofflösung nach Bedarf zu verstärken.

In der Stromleitung von Pol zu Pol der Siemensschen Gleichstrommaschine, sog. Schiffsmaschine, befindet sich ein Widerstand, Ampèremeter und Voltmeter parallel geschaltet.

Die Versuche Fölsings ergaben: nach 72 Stunden war leichtes Vache tadellos gar, schweres Vache nach 5, schwere Ochsen nach 6 Tagen. Die Farbe war bei Anwendung von nicht geklärtem Extrakte mangel-

---

[1]) D.R.P. Nr. 41516 u. 56948.
[2]) U.S.A.P. Nr. 462694.

haft, wurde aber ausgezeichnet hell und sehr gut bei Verwendung von Mitrowitzer Eichenholzextrakt mit einem geringen Zusatze von Hemlokextrakt. Gearbeitet wurde mit Strömen von 12 Amp. und 60 Volt.

Die Analysen ergaben, dass sich das elektrisch gegerbte Leder hinsichtlich seiner Zusammensetzung von dem auf alte Weise bereiteten Leder nicht unterscheidet.

Art des Leders	Gerbedauer	Wasser	Nicht gebundener Gerbstoff	Gebundener Gerbstoff	Tierische Faser
	Altes Verfahren:				
Schweres Rind	ca. 1 Jahr	12,0	3,8	36,0	42,1
	Neues Verfahren:				
Schweres Rind	72 Stunden	13,9	2,7	38,9	39,5

Ueber die Theorie des elektrischen Gerbeverfahrens ist man nicht einig. Man nimmt aber im allgemeinen an, dass die Elektricität den eigentlichen Gerbstoff nicht zersetzt und besonders durch Erleichterung der Diffusion beschleunigend wirkt und ein gleichmässiges Sättigen der ganzen Schicht befördert.

Ueber die Haltbarkeit des Leders müssen die Jahre entscheiden.

Namenregister.

A.

B.

C.

Sachregister.

A.

B.

C.

I, J.

K.

O.

P.

Q.

R.

S.

